

Proyecto Fin de Carrera



ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE SUSTANCIAS PELIGROSAS PRESENTES EN AGUAS DE SALIDA DE EDAR MEDIANTE TRATAMIENTOS BASADOS EN LUZ UV

Realizado por:

Tamara Pedro Pinto

Directora: Judith Sarasa Alonso

Ingeniería Química.

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente



Centro Politécnico Superior. Universidad de Zaragoza



Junio 2010

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría dar las gracias...

A mis padres por su cariño, confianza y apoyo incondicional, por creer que este día llegaría.

A Richi por su paciencia y comprensión.

A Judith por haberme dado la oportunidad de realizar este proyecto y por su ayuda y disposición.

A Isabel y Andrea, porque sin vosotras los días duros habrían sido imposibles..., por esos momentos de locura...

A Nati por su colaboración en el día a día.

A mis compañeros de laboratorio por los cafés y "comilonas"

A Carmen, Cristina Vanesa, Yolanda... por todos estos años de buenos momentos.

A la Secretaría de Estado de Universidad e Investigación del Ministerio de Ciencia e Innovación, a la Diputación General de Aragón y a la Fundación Caixa Catalunya por la financiación de esta investigación a través del proyecto "Regeneración de aguas depuradas mediante procesos de oxidación avanzada (CTM2008-01876/TECNO)".

ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE SUSTANCIAS PELIGROSAS PERSENTES EN AGUA DE SALIDA DE EDAR MEDIANTE TRATAMIENTOS BASADOS EN LUZ UV

RESUMEN

Factores meteorológicos y humanos hacen que la escasez de agua sea un problema. Se buscan nuevas fuentes de abastecimiento como puede ser el agua de salida de estaciones depuradoras, pero este agua necesita de un tratamiento para mejorar sus condiciones y cumplir con los requisitos del RD 1620/2007 que fija límites de sólidos en suspensión, turbidez y E. Coli. Hay que tener en cuenta también otras normas de calidad ambiental que consideran las sustancias que son peligrosas para la salud.

Este proyecto se centra en eliminar dichas sustancias peligrosas mediante tratamientos basados en luz UV. Mediante el análisis de un agua de salida de una EDAR municipal real y datos bibliográficos, se determina que los compuestos más habituales para la zona de estudio son cloroformo, 4-t-octilfenol, Isoproturon, 3,4-Dicloroanilina, Dimetoato, Simazina, Prometon, Terbutilazina, Terbutrina, Metolacoloro, Clorpirifos, Clorfenvinfos.

El principal objetivo es, por tanto, estudiar la degradación de dichas sustancias, utilizando para ello, técnicas de oxidación avanzada basadas en UV. El empleo de estas técnicas resulta menos agresivo que las técnicas tradicionales ya que no generan subproductos tales como trihalomentanos. En este caso son dos tratamientos basados en luz UV. El primero utiliza sólo luz UV y el segundo, combina la misma con peróxido de hidrógeno.

Ya que la muestra a tratar debe ser agua de salida de EDARs, en primer lugar, se fabrica un agua sintética con las mismas características en cuanto a parámetros físico-químicos. Este agua no posee las sustancias peligrosas, que se añaden posteriormente en un paso llamado fortificación. El complejo análisis de estas sustancias hace que la dosis óptima de tratamiento se obtenga en base a eliminación de materia orgánica y/o E. Coli. Se determinó que la dosis óptima de tratamiento con UV es $11.880 \text{ mW}\cdot\text{s}/\text{cm}^2$ y una intensidad de radiación para UV/H₂O₂ de $138.600 \text{ mW}\cdot\text{s}/\text{cm}^2$ y una concentración 0,01 M de peróxido.

Ambos tratamientos son eficaces en la eliminación de las sustancias consideradas, sin embargo es el tratamiento UV/H₂O₂ el que consigue mejores resultados ya que logra la degradación completa de todas las sustancias excepto Terbutrina, Terbutilazina y Cloroformo.

La luz UV en solitario elimina totalmente Clorpirifos y Clorfenvinfos. Tanto cloroformo como 3,4- Dicloroanilina se degradan en un porcentaje superior al 70 % y el resto de las sustancias menor al 50%.

INDICE DE LA MEMORIA

1 INTRODUCCIÓN	1
2 CARACTERIZACIÓN DEL AGUA DE SALÍDA DE UNA EDAR MUNICIPAL BASADA EN FANGOS ACTIVOS	5
2.1 Descripción de la planta	5
2.2 Caracterización de la muestra	6
2.2.1 Toma de muestras y conservación	6
2.2.2 Parámetros analizados	7
2.2.3 Resultados de la caracterización	8
3 PRINCIPIOS TEORICOS DE LOS TRATAMIENTOS BASADOS EN LUZ UV	13
3.1 Introducción	13
3.2 Tratamientos con luz UV	14
3.3 Tratamiento combinado UV/H ₂ O ₂	15
4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	17
4.1 Preparación de muestras	17
4.1.1 Preparación de la muestra sintética	17
4.1.2 Fortificación de la muestra	18
4.2 Caracterización de las muestras sintéticas	19
4.3 Aplicación de tratamientos con luz UV	20
4.3.1 Optimización de las condiciones con luz UV	20
4.3.2 Optimización de las condiciones del tratamiento combinado UV/H ₂ O ₂	21
4.3.3 Estudio de la evolución de los contaminantes	22
5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	23
5.1 Caracterización de la muestra sintética	23
5.2 Optimización del tratamiento con luz UV	23
5.3 Optimización del tratamiento UV/H ₂ O ₂	28
5.4 Aplicación del tratamiento a la muestra fortificada	29
5.5 Análisis de costes	31
6 CONCLUSIONES	33
7 BIBLIOGRAFÍA	35

INDICE DE LOS ANEXOS

ANEXO I Legislación	1
ANEXO II Metodología analítica	9
ANEXO III Resultados de los parámetros orgánicos hallados a la salida de la EDAR	27
ANEXO IV Propiedades de las sustancias estudiadas	33
ANEXO V Resultados de ensayos preliminares	41
ANEXO VI Resultados de los parámetros físico-químicos para los ensayos de optimización de luz UV	49
ANEXO VII Resultados de los parámetros físico-químicos para las nuevas dosis optimizadas con UV	55
ANEXO VIII Resultados de los parámetros físico-químicos para los ensayos de optimización de luz UV/H ₂ O ₂	59
ANEXO IX Resultados de los parámetros físico-químicos con la muestra fortificada	63

MEMORIA

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El agua es esencial para la vida, tanto para la existencia de las personas como para el desarrollo de sus actividades económicas. Sin embargo, el agua es muchas veces un recurso limitado a nivel mundial. A medida que la población y su nivel de vida aumentan, los recursos hídricos son escasos para abastecer las necesidades que conllevan el continuo desarrollo y crecimiento económico de la sociedad. La reutilización directa de aguas residuales se ha desarrollado en los últimos años dado que el aumento de la demanda de agua hace cada vez más patente la evidencia de la escasez de recursos hídricos.

Se entiende como aguas regeneradas a aquellas aguas residuales depuradas que han sido sometidas a un proceso de tratamiento que permita adecuar su calidad a la normativa de reutilización aplicable. Las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) generan el recurso básico, el agua residual depurada. Sin ésta es imposible plantear la reutilización que se consolida cada día más como una fuente alternativa de recursos. Es necesario un tratamiento avanzado de las aguas depuradas, de modo que se garantice un riesgo sanitario mínimo, incluso en el caso de vertidos al medio. Las aguas a la salida de EDARs están reguladas por la directiva 91/271/CEE sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas (D.O.C.E, 1991). El objetivo de la misma es proteger al medio ambiente de los efectos negativos de los vertidos de las aguas residuales. Se establecen límites de DBO₅, DQO y sólidos en suspensión totales, N y P.

La reutilización de aguas residuales depuradas para sustituir otros recursos hídricos convencionales depende de diferentes factores ambientales y sociales. La selección de los procesos y tecnologías necesarios para la regeneración implica el conocimiento previo del tipo de efluentes a tratar (primario, secundario o terciario), su calidad en el tiempo y la calidad exigida al agua regenerada. Lo más habitual es que se regeneren efluentes secundarios o terciarios.

Las condiciones para la reutilización de aguas residuales están establecidas en el Real Decreto 1620/2007 de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas, donde se fijan los límites de algunos parámetros globales que deben cumplir estas aguas según el uso al que finalmente vayan destinadas (B.O.E., 2007). Dentro de los límites establecidos se incluyen las sustancias peligrosas. En este RD se recogen los usos admitidos y no admitidos para las aguas regeneradas así como los valores máximos de sólidos en suspensión, turbidez y E. Coli que se permiten para dichos usos (Anexo I).

Para poder cumplir con los límites exigidos para las posibles aplicaciones suele ser necesario un tratamiento físico-químico complementario. Entre estos procesos se encuentran la coagulación-floculación, el intercambio iónico, la adsorción en carbón activo, el stripping amoniacal o la precipitación química. (Primo, 2008). Las tecnologías de membrana (microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa) están cobrando fuerza en los últimos tiempos (Primo, 2008). Además existen tecnologías de filtración como infiltración-percolación, humedales, filtros de arena clásicos o filtros de anillos. También se pueden encontrar tecnologías intensivas de regeneración entre las que se destacan los reactores secuenciales continuos, los biodiscos, biorreactores de membrana.

En lo que respecta a los tratamientos biológicos no son capaces de eliminar por completo los compuestos tóxicos presentes en el agua. Asimismo, las tecnologías de membrana anteriormente citadas sólo consiguen concentrar estas

sustancias en mayor medida pero no eliminan el problema. Por ello, los procesos de oxidación avanzada (POAs) se presentan como una de las mejores alternativas, ya que son capaces de transformar los contaminantes en sustancias más biodegradables en un corto periodo de tiempo. En estos procesos se forman radicales hidroxilo que tienen un potencial de oxidación mayor que otros oxidantes tradicionales (ozono, Cl_2 ...) y son capaces de oxidar compuestos orgánicos y actuar como desinfectantes. Los radicales hidroxilo se generan a partir de H_2O_2 u ozono combinados con catalizadores y/o radiación UV entre otros. Por otro lado, la luz UV es muy utilizada en tratamientos de potabilización debido a su gran poder desinfectante.

Este proyecto ha sido realizado dentro del grupo de investigación Calidad Y Tratamiento de aguas perteneciente al IUCA (Instituto Universitario de Ciencias Ambientales) de la Universidad de Zaragoza en colaboración con NILSA. Forma parte del Proyecto "Regeneración de aguas depuradas mediante procesos de oxidación avanzada (CTM2008/-001876/TECNO)" cofinanciado por el Ministerio de Ciencia e Innovación y Convenio DGA-Caixa.

En este proyecto el objetivo principal es estudiar la degradación de sustancias peligrosas en aguas de salida de EDARs mediante tratamientos con luz UV y posibles combinaciones de ésta con otros reactivos como el H_2O_2 (proceso de oxidación avanzada)

Para ello, en primer lugar se seleccionarán las sustancias peligrosas más representativas de agua de salida de EDAR. A continuación se harán experimentos para encontrar las condiciones óptimas de tratamiento con luz UV y UV/ H_2O_2 y por último se aplicará el tratamiento óptimo para estudiar la evolución de las sustancias peligrosas. Con todo ello, los objetivos concretos de este proyecto son los siguientes:

- Caracterizar el agua de salida de una EDAR municipal real para de esta forma determinar las sustancias peligrosas que se encuentran habitualmente.
- Recopilar información bibliográfica de las sustancias peligrosas que comúnmente se encuentran a la salida de EDARs.
- Encontrar las condiciones óptimas de tratamiento para UV y UV/ H_2O_2 , para lo que se tendrá en cuenta principalmente la degradación de la materia orgánica y/o la desinfección con E. Coli.
- Estudiar la evolución de las sustancias peligrosas con la aplicación de los tratamientos UV y UV/ H_2O_2 .
- Estimar los costes de los tratamientos en condiciones óptimas.

La estructura de la memoria será la siguiente:

- Capítulo 1: Introducción y objetivos
- Capítulo 2: Caracterización del agua de salida de una EDAR municipal basada en fangos activos.
- Capítulo 3: Principios teóricos de los tratamientos basados en luz UV

- Capítulo 4: Procedimiento experimental
- Capítulo 5: Resultados y discusión
- Capítulo 6: Conclusiones
- Capítulo 7: Bibliografía
- Anexos
 - Anexo I: Legislación
 - Anexo II: Metodología analítica
 - Anexo III: Resultados de los parámetros orgánicos hallados a la salida de la EDAR
 - Anexo IV: Propiedades de las sustancias estudiadas
 - Anexo V: Resultados de ensayos preliminares
 - Anexo VI: Resultados de los parámetros físico-químicos para los ensayos de optimización de tratamiento UV
 - Anexo VII: Resultados de los parámetros físico-químicos para las nuevas dosis de optimización
 - Anexo VIII: Resultados de los parámetros físico-químicos para los ensayos de optimización de tratamiento UV/H₂O₂
 - Anexo IX: Resultados de los parámetros físico-químicos para los ensayos con la muestra fortificada.

2. CARACTERIZACIÓN DEL AGUA DE SALIDA DE UNA EDAR MUNICIPAL BASADA EN FANGOS ACTIVADOS

Con objeto de determinar las sustancias peligrosas de estudio en este proyecto, se llevó a cabo un análisis completo del agua a la salida de una depuradora municipal ubicada en la Cuenca del Ebro, basada en un proceso de fangos activados. De esta forma, tras determinar la composición de ésta, se pueden establecer las condiciones que se deben asemejar posteriormente en el laboratorio. A continuación se describe la planta depuradora, los métodos de caracterización de la muestra y los resultados obtenidos.

2.1 Descripción de la planta

La EDAR municipal tiene las siguientes características.

- *Población censada*: 13.890 habitantes
- *Habitantes equivalentes*: 27.154 habitantes
- *Caudal de diseño*: $4.633 \text{ m}^3/\text{día}$
- *Caudal tratado*: $3.400 \text{ m}^3/\text{día}$
- *Carga de diseño*: $1.357 \text{ kg DBO}_5/\text{día}$
- *Carga tratamiento*: $958 \text{ kg DBO}_5/\text{día}$

En la figura 2.1 se presenta una fotografía aérea de la EDAR.



Figura 2.1. Fotografía aérea de la planta depuradora. (Fuente: Google Earth)

El esquema del proceso se puede ver en la figura 2.2. Una vez que el agua bruta llega a la planta se somete a depuración mediante pretratamiento. Éste consiste en una reja para eliminar sólidos gruesos que precede a un tamiz de finos. Una bomba eleva el agua hasta el desengrasador que también funciona como desarenador. En él las arenas caen al fondo por gravedad y las grasas quedan en la superficie, para ser arrastradas después a un tanque de almacenamiento. Además, esta etapa cuenta con un reactor biológico auxiliar que se utiliza cuando existen puntas de caudal, lo que ocurre principalmente en época de vendimia puesto que se trata de una zona vinícola. Finalmente el agua se dirige al decantador primario, donde decantan parte de los sólidos.

El tratamiento secundario consiste en dos reactores biológicos y un decantador secundario. En el primer reactor, el vertido pasa a una gran balsa en la que se busca la anoxia. Esta reciente modificación se realizó para llevar a cabo

la desnitrificación del vertido, aunque aún no está muy evaluada su eficiencia. En el fondo de esta balsa hay dos agitadores que giran lentamente, con objeto de no airear, pero sí evitar la decantación sólidos. La segunda parte del tratamiento biológico se lleva a cabo en un digestor aeróbico en dos etapas en serie, en cuyo interior hay un relleno en el cual quedan fijados los lodos bacterianos. Como resultado, se obtiene mayor grado de depuración y un lodo de mejor calidad que no experimenta problemas de espumas y mala sedimentación. A continuación se encuentra el decantador secundario, de donde el agua clarificada sale por rebose.

La planta cuenta con un sistema de tratamiento de fangos ATAD (Autoheated Thermophilic Aerobic Digestion) que recoge los fangos procedentes de los dos decantadores y los lleva a un digestor anaerobio, posteriormente a un espesador y por último a una centrifugadora para eliminar el exceso de agua. De esta forma los lodos son tratados y pueden ser recogidos por el sistema de gestión adecuado.

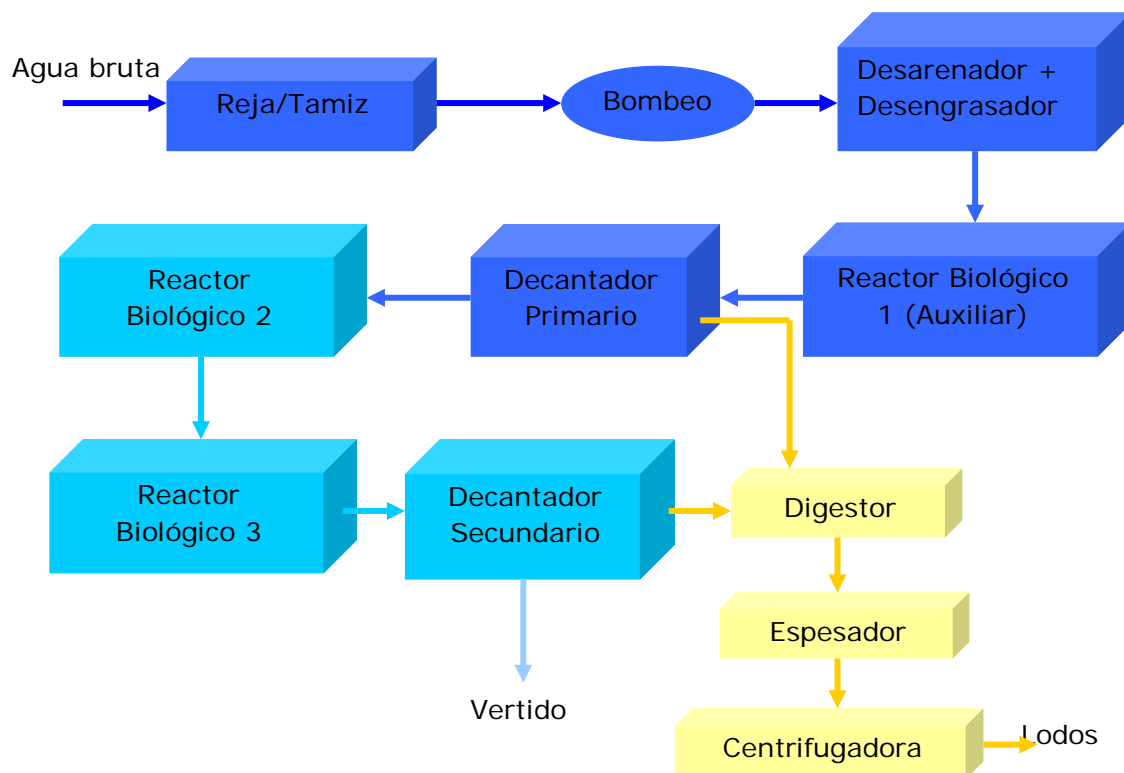


Figura 2.2. Esquema del proceso de depuración de la EDAR

2.2 Caracterización de la muestra

Se realizó un análisis completo de multitud de parámetros en la muestra de agua de salida, los cuales se presentan en los apartados posteriores.

2.2.1 Toma de muestras y conservación

La muestra de agua se recogió el 16/06/09 a las 11:45 a la salida del decantador secundario. La conservación se realizó en nevera a 4°C procediendo a su análisis lo más pronto posible. En la figura 2.3 se presenta una fotografía del punto de muestreo.



Figura 2.3. Punto de muestreo.

2.2.2 Parámetros analizados

En las tablas 2.1 a 2.3 se muestran los parámetros microbiológicos, físico-químicos y compuestos orgánicos analizados, así como el método que se usa para ello. Estos métodos se corresponden con métodos normalizados. Los métodos de análisis se exponen con más detalle en el Anexo II.

Parámetros microbiológicos

Tabla 2.1. Parámetros microbiológicos analizados en la EDAR

Parámetro	Método
Anaerobias totales	—
<i>Clostridium perfringens</i>	26461-2 UNE-EN ISO
Enterococos	7899-2 UNE-EN ISO
<i>Escherichia coli</i>	9308-1 UNE-EN ISO
<i>Estafilococos aureus</i>	Orden 8 mayo 1987
Legionella	11731-2 UNE-EN ISO
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	12780 UNE-EN ISO
Salmonella	9260 B

Parámetros físico químicos y metales

Tabla 2.2. Parámetros físico químicos analizados en la EDAR

Parámetro	Método	Referencia	Parámetro	Método	Referencia
Na^+, K^+	300.7	EPA, 2005	Color	2120	APHA, 2005
Ca^{2+}	3500-Ca-B	APHA, 2005	O_2 disuelto	Método Winkler, 4500-O C	APHA, 2005
Mg^{2+}	MN EDTA, 3500 Mg-B	APHA, 2005	Demanda de cloro	2350-B	APHA, 2005

Tabla 2.2. Parámetros físico químicos analizados en la EDAR (Continuación)

Parámetro	Método	Referencia	Parámetro	Método	Referencia
NH ₄ ⁺	Método Nessler	ASTM	Sólidos en suspensión	2540-D	APHA, 2005
pH (T)	SM 4500-H ⁺ -B	APHA, 2005	Alcalinidad	2320-B	APHA, 2005
Conductividad	7888 UNE-EN ISO	AENOR, 1985	P	SM 4500-P B,C,E	APHA, 2005
COD	5310-B	APHA, 2005	*Aniones	4110-B 300.0	APHA, 2005 EPA, 2005
DQO	410.4	EPA	CN ⁻	4500-CN E	APHA, 2005
DBO ₅	5210-B 5815 UNE-EN-ISO	APHA, 2005 AENOR, 1989	Hg	13506 UNE-EN ISO	AENOR, 2002
Turbidez	7027	AENOR 1999	**Otros Metales	3120 B 200.7 y 200.8	APHA, 2005 EPA, 2005

*Aniones: Br⁻, C₂O₄²⁻, Cl⁻, ClO₃⁻, F⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄³⁻.

**Otros Metales: Ag, Al, As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, V, Zn.

Compuestos orgánicos

Tabla 2.3. Compuestos orgánicos analizados en la EDAR

Parámetro	Método	Referencia
Hidrocarburos	5220 418.1	APHA, 2005 EPA, 2005
Detergentes (catiónicos, aniónicos y no-iónicos)	Extracción con 1625 5540 C 7875 UNE EN ISO	EPA, 2005 APHA, 2005 AENOR 1984
Orgánicos Volátiles	624 y 524 6200	EPA, 2005 APHA, 2005
PAHs, Nonilfenoles	6440B 550	APHA, 2005 EPA, 2005
PCBs	3550 3665 600/8-90/004	EPA, 2005
Plaguicidas	525.2	EPA, 2005
Semivolátiles	Extracción con 625 Análisis GC/MS con 6410	EPA, 2005 APHA, 2005

2.2.3 Resultados de la caracterización

Para los parámetros analizados se presentan a continuación los valores obtenidos. Asimismo se comparan dichos valores con los establecidos por la legislación para la utilización de aguas regeneradas y con otros datos bibliográficos de aguas de salida de EDAR, ya que las características y propiedades de estas aguas son muy diferentes en función de los hábitos de la población, de la producción de las industrias que viertan al alcantarillado, además de otros muchos impactos ambientales.

Parámetros microbiológicos

En la tabla 2.4 se presentan los valores de los parámetros analizados junto con el rango habitual encontrado en bibliografía. Únicamente está regulada por el RD 1620/2007 la E. Coli y el valor dependerá del uso al que el agua vaya

destinada. Para esta muestra se rebasan los límites para los usos menos permisivos (usos agrícolas 2.3, usos industriales 3.1 y usos recreativos 4.2), donde la concentración máxima admisible es de 10^4 UFC/100 mL. Sin embargo, si se compara con los valores bibliográficos de salida de EDAR se puede ver que se encuentra dentro del rango. Lo mismo ocurre con el resto de los parámetros microbiológicos. En concreto, para la salmonella se puede ver que, a pesar de que en bibliografía se encuentran valores bastante elevados, en este caso no se encuentra ninguna colonia. En la tabla 2.4 se incluyen además, valores de otros parámetros frecuentes pero que no han sido analizados para esta planta.

Tabla 2.4. Resultados de parámetros biológicos en aguas residuales de salida de la depuradora.

Parámetro	Concentración EDAR (UFC/100mL)	Rango habitual (UFC/100mL)	Referencia
Anaerobias totales	$1.3 \cdot 10^5$	—	—
<i>Clostridium perfringens</i>	$8.4 \cdot 10^2$	$0 - 4 \cdot 10^4$	Avinash et al., 2009; Wery et al., 2008
Contaminación total*	$8.1 \cdot 10^5$	—	—
Enterococos	$7.2 \cdot 10^4$	$7,3 \cdot 10^3 - 8 \cdot 10^4$	Avinash et al., 2009
<i>Escherichia coli</i>	$1.9 \cdot 10^5$	$8,6 \cdot 10^1 - 2 \cdot 10^5$	Avinash et al., 2009; Molleda et al., 2008
<i>Estafilococos aureus</i>	$3.3 \cdot 10^4$	$3,7 \cdot 10^3 - 1,7 \cdot 10^4$	Avinash et al., 2009
<i>Legionella</i>	0	—	—
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	$2.77 \cdot 10^4$	$6,4 \cdot 10^4 - 1,2 \cdot 10^6$	Avinash et al., 2009
<i>Salmonella</i>	0	$0 - 1,5 \cdot 10^4$	Wéry et al., 2008
Coliformes Fecales	—	$2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^5$	Llorente et al., 2007
Coliformes Totales	—	$10^4 - 2 \cdot 10^6$	Avinash et al., 2009; Molleda et al., 2007
<i>Estreptococos Fecales</i>	—	$3 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^5$	Avinash et al., 2009; Molleda et al., 2008

*Suma de la concentración de Enterococos, E. Coli, *Estafilococos aureus* y *Pseudomonas aeruginosa*

Parámetros físico-químicos

En la tabla 2.5 se presentan los valores obtenidos para los parámetros físico-químicos junto con valores bibliográficos. En este caso el RD 1620/2007 establece límites para turbidez (1-15 NTU) (aunque hay casos para los que no se fijan) y sólidos en suspensión (5-35 mg/L). Los valores obtenidos indican que el agua se puede reutilizar para todo tipo de usos excepto residencial, torres de refrigeración y recarga de acuíferos por inyección directa. Asimismo, CN^- , F^- , nitritos o P también son sustancias importantes que es necesario tener en cuenta para el uso posterior del agua.

Tabla 2.5. Parámetros físico-químicos en el agua de salida de la depuradora.

Parámetro	Valor EDAR	Rango habitual	Referencia
Na^+ (mg/L)	76.6	169,05 - 304,67	Folch et al., 2008
K^+ (mg/L)	15.3	3,12 - 17,67	Folch et al., 2008
Ca^{2+} (mg/L)	81.1	59,60-145,86	Hassanli et al., 2008
Mg^{2+} (mg/L)	9.4	21,63-38,25	Folch et al., 2008
Alcalinidad (mgCaCO ₃ /L)	257	161-592	Zheng et al., 2003; Hassanli et al., 2008
NH_4^+ (mg/L)	15.47	0,5-2,30	Hassanli et al., 2008
pH	7.27	7-8	Folch et al., 2008; Hassanli et al., 2008

Tabla 2.5. Parámetros físico-químicos en aguas residuales urbanas a la salida de depuradora.
(Continuación)

Parámetro	Valor EDAR	Rango habitual	Referencia
Temperatura (°C)	13.5	10,8- 18,7	Folch et al., 2008;
Conductividad (µS/cm)	832	70 - 2207	Llorente et al., 2007; Folch et al., 2008
Turbidez (NTU)	5.43	3 - 54,2	Folch et al., 2008
COD (mg/L)	27.4	2,3 - 634	Imai et al.,2002, Mendoza et al., 2007
DQO (mg/L)	50	19 - 98	Hassanli et al., 2008
DBO ₅ (mg/L)	18.5	5 - 31	Folch et al., 2008
Color (PCU)	95	—	—
O ₂ disuelto (mg/L)	5.7	2,1 - 11,6	Folch et al., 2008
Demanda de cloro (mg/L)	52	—	—
Sólidos en suspensión (mg/L)	20	5,6 - 92,2	Folch et al., 2008
P (mg/L)	1.3	0,64-10,76	Hassanli et al., 2008; Santos et al., 2009
Br ⁻ (mg/L)	ND	—	—
C ₂ O ₄ ²⁻ (mg/L)	ND	—	—
Cl ⁻ (mg/L)	94.77	221,52-270,71	Hassanli et al., 2008
ClO ₃ ⁻ (mg/L)	ND	—	—
CN ⁻ (mg/L)	0.004	0,0025-0,291	Weingberg, Cook, 2002; Zheng et al 2003.
F ⁻ (mg/L)	0.098	—	—
NO ₂ ⁻ (mg/L)	2.12	0,05-0,1	Hassanli et al., 2008
NO ₃ ⁻ (mg/L)	4.77	5,5-10,92	Hassanli et al., 2008
PO ₄ ³⁻ (mg/L)	ND	0,08-4,78	Imai et al.,2002
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	82.26	66-140	Zheng et al., 2003; Hassanli et al., 2008

ND: No detectado

Si se compara los resultados con la bibliografía, mientras que el pH se mantiene entre 7-8 en la mayoría de los casos el resto de parámetros se pueden encontrar en rangos muy amplios dependiendo de la procedencia de muestra de agua tomada, los habitantes equivalentes o del tipo de vertido (urbano, industrial, farmacéutico...). En cuanto a las aguas de salida de EDARs que usan fangos activos, DQO y DBO₅, además de los SS se ven incrementados al aumentar los habitantes equivalentes (Radjenovic et al, 2009; Santos et al, 2009). Un valor que destaca es la concentración de NH₄⁺ que es muy elevado y está bastante por encima del rango habitual. Esto se puede deber a que el nitrógeno no se encuentra del todo degradado a nitritos o nitratos ya que éste último tiene un valor inferior al rango habitual.

Metales

Algunos de los metales pueden aparecer en las aguas residuales y vertidos industriales y son bastante tóxicos como es el caso, entre otros de Pb, Hg, Cd (Muñoz et al., 2008), Cr, Cu o Zn (Kalavrouziotis et al., 2009; Zheng et al., 2003). La tabla 2.6 muestra los valores obtenidos en la EDAR analizada, así como los valores típicos de concentración de varios metales encontrados en bibliografía.

Tabla 2.6 Resultados de metales en aguas de salida de la depuradora.

Metal	Concentración EDAR (µg/L)	Rango habitual (µg/L)	Referencia
Ag	<0,25	—	—
Al	35	—	—
As	1,48	0,62	Kalavrouziotis et al., 2009
B	110	270-450	Folch et al., 2008
Ba	53,4	—	—
Be	<0.5	—	—
Cd	<0.1	<LD	Muñoz et al., 2008
Co	<0.5	—	—
Cr	<2	1,25	Kalavrouziotis et al., 2009
Cu	3,5	2,73-36	Zheng et al., 2003; Kalavrouziotis et al., 2009
Fe	65	102,89-130	Zheng et al., 2003; Kalavrouziotis et al., 2009
Hg	<0.07	<LD	Muñoz et al., 2008
Li	10,4	—	—
Mn	29,4	84,54	—
Mo	1,82	—	—
Ni	3,6	0,42-7	Zheng et al., 2003; Muñoz et al., 2008
Pb	0.7	1-6	Zheng et al., 2003; Muñoz et al., 2008
Sb	<0.5	—	—
Se	0.24	—	—
Sn	0.7	—	—
Sr	1320	—	—
Tl	<0.1	—	—
V	1,07	—	—
Zn	108	69-109,76	Zheng et al., 2003; Kalavrouziotis et al., 2009

LD: Límite de detección

Se puede comprobar que los datos obtenidos para esta clase de sustancias son muy similares a otras EDAR.

Compuestos orgánicos

Los contaminantes orgánicos son el grupo objeto de estudio mayor ya que las sustancias que lo componen son más peligrosas para la salud de las personas. No están reguladas específicamente por la legislación de aguas regeneradas pero existen listas de sustancias contaminantes cuya presencia en las aguas debe evitarse.

Los compuestos orgánicos son más complejos de analizar, ya que hay numerosas sustancias contaminantes y dependen mucho del agua analizada. Cuando se trata de aguas residuales provenientes de industrias farmacéuticas u hospitales, los compuestos más abundantes son los medicamentos. (Muñoz et al., 2008; Santos et al., 2009; Radjevonic et al., 2009). Además se puede distinguir otros grandes grupos como son detergentes, pesticidas, hormonas (0,4 – 27 ng/L) (Nelson et al., 2007; Kuster et al., 2008) o PCBs. De estos últimos cabe destacar que se han encontrado en aguas residuales a la salida de EDAR en China (Wang et

al., 2003) y Grecia, entre otros. (Katsoyiannis y Samara, 2006). Las sustancias dentro del grupo de pesticidas son muy variables y dependen de la clase de plaguicida o lugar (Farré et al., 2002; Katsoyiannis y Samara, 2006; Kuster et al., 2008; Muñoz et al., 2008).

Con respecto al grupo de los detergentes, los compuestos que más abundan son los nonilfenoles y varios tipos de sulfonatos (0,2 – 102 µg/L) (Farré et al., 2002; Gonzalez et al., 2008; J.Nelson et al., 2007; Tan et al., 2007).

El análisis llevado a cabo en la depuradora abarca un gran número de sustancias (Anexo III). En la tabla 2.7 se muestran las que se detectan en la EDAR y sus concentraciones habituales a la salida de depuradoras.

Tabla 2.7. Contaminantes orgánicos del agua residual de salida de depuradora

Compuesto	Concentración EDAR (µg/L)	Rango (µg/L)	Referencia
Cloroformo	4.4	0-20	—
Dimetoato	0,272	—	—
Hidrocarburos	83	20-170	Mendoça et al., 2007
4n-nonilfenol	0,03	0-80	Nelson et al., 2007
Nonilfenol technical	1,8	1,1-1,6	Farré et al., 2002

Los resultados están dentro del rango encontrado en bibliografía. Los nonilfenoles son sustancias que aparecen en las aguas residuales puesto que están presentes en los detergentes. En cuanto a los plaguicidas, solo aparecen concentraciones significativas de dimetoato que es de los más utilizados por la zona.

3. PRINCIPIOS TEORICOS DE LOS TRATAMIENTOS BASADOS EN LUZ ULTRAVIOLETA

3.1. Introducción

Se denomina radiación ultravioleta a la radiación electromagnética cuya longitud de onda está comprendida aproximadamente entre los 400 nm y los 15 nm, es decir, que se encuentra entre los rayos X y la luz visible. Se han definido cuatro regiones del espectro: UV- vacío (UV entre 100 y 200 nm), UVC (entre 200 y 280nm), UVB (entre 280 y 315 nm) y UVA (entre 315 y 400 nm). En la figura 3.1 se representa el espectro de la radiación UV.

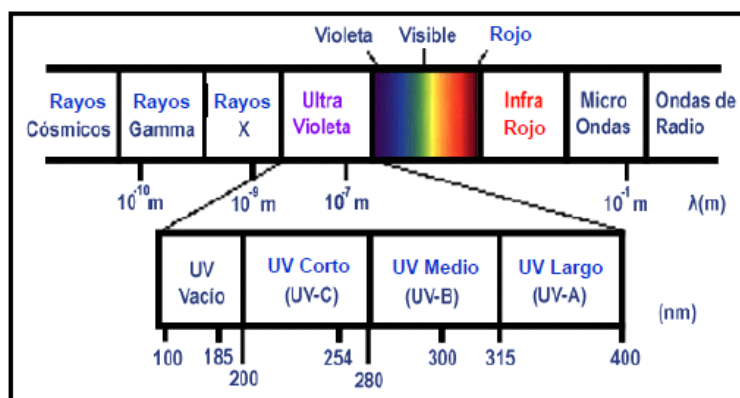


Figura 3.1. Espectro de la radiación ultravioleta

La luz ultravioleta (UV) es una alternativa establecida y de creciente popularidad al uso de productos químicos para la desinfección de agua, agua residual y de aguas industriales de varias calidades. La energía de la luz ultravioleta que se encuentra entre las longitudes de onda de 200 a 300 nanómetros es letal para todos los microorganismos, que tiene un máximo de eficacia a 254 nm (Guimaraës et al., 2004). Si bien el sol es una fuente importante de luz ultravioleta, mucha de la energía transmitida no se extiende más allá de la longitud de onda de los 295 nanómetros debido a que las longitudes de onda menores son absorbidas por el ozono estratosférico.

La luz ultravioleta causa desarreglos moleculares en el material genético (ADN) del microorganismo, lo que impide su reproducción y por tanto muere. Su aplicación en el agua está limitada por la presencia de partículas en suspensión que disminuyen la capacidad de penetración de la radiación UV en el agua a tratar. Por eso a veces es preciso aplicar un tratamiento de filtración previo eficiente, de manera que se puedan reducir las dosis de UV (EPA, 1999). A menudo se combina con ozono o peróxido de hidrógeno para aumentar la eficacia de la desinfección.

La aplicación práctica de UV requirió sin embargo el desarrollo de la lámpara de vapor de mercurio como fuente de luz UV artificial en 1901 y el reconocimiento del cuarzo como la envoltura ideal de lámpara en 1905. Sin embargo, el bajo costo de la desinfección de agua con cloro, combinado con problemas operativos y de confiabilidad observados en los primeros equipos, retardó el crecimiento en la aplicación de UV hasta el decenio de 1950.

Existen dos tipos de cámaras para el tratamiento de agua con luz UV. Por un lado están las que poseen lámparas sumergidas en agua y por otro las que

tienen las lámparas fuera del agua. En las primeras, (figura 3.2) la lámpara debe estar en un espacio aislado para lo que se rodea con una camisa de cuarzo que es un material transparente a los rayos UV. Solo el cuarzo presenta esa característica, y de los plásticos, solo el PTFE (Teflón) es parcialmente transmisible. En el segundo tipo, las lámparas están suspendidas al ras del agua.

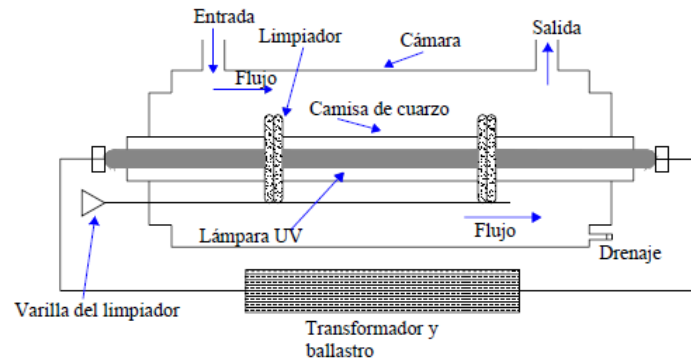


Figura 3.2. Instalación típica de un equipo de radiación UV con lámpara sumergida

3.2 Tratamientos con luz UV

La principal aplicación de la radiación UV es para reducir los agentes patógenos a los niveles regulados. Es un agente físico que no posee carácter residual, por lo tanto debe utilizarse seguido de un desinfectante secundario químico para proteger el sistema de distribución contra la proliferación de patógenos y la formación de biopelículas. El punto más común de aplicación es después de la filtración, justo antes del sistema de distribución (EPA, 1999).

Se cree que la inactivación por luz ultravioleta se produce mediante la absorción directa de la energía ultravioleta por el microorganismo y una reacción fotoquímica intracelular resultante que cambia la estructura bioquímica de las moléculas (probablemente en las nucleoproteínas) que son esenciales para la supervivencia del microorganismo. Está demostrado que, independientemente de la duración y la intensidad de la dosificación, si se suministra la misma energía total, se obtiene el mismo grado de desinfección. La luz ultravioleta tiene la capacidad de tratar el agua sin producir cambios físicos o químicos considerables. No se conoce que haya efectos directos adversos sobre la salud de los consumidores de agua desinfectada con luz ultravioleta. En el proceso de desinfección no se agrega ninguna sustancia al agua, por lo que no hay riesgos de formación de subproductos de desinfección y tampoco se altera el sabor ni el olor.

La dosis UV se define como el producto de la intensidad UV y el tiempo. El grado en que se produce la destrucción o inactivación de microorganismos por la radiación UV está directamente relacionado con la dosis de UV. Ésta se calcula como:

$$D = I \cdot t$$

Donde: D = Dosis UV, $\text{mW} \cdot \text{s}/\text{cm}^2$
 I = intensidad, mW/cm^2
 t = tiempo de exposición, s

Cuando los microorganismos están expuestos a la radiación UV, una fracción constante de la población se inactiva durante cada incremento progresivo en el tiempo. Esta relación dosis-respuesta indica que una alta intensidad durante un corto período de tiempo, consigue la misma mortalidad que más baja

intensidad durante un tiempo más largo. No se ha llegado a un acuerdo universal acerca de la dosis UV mínima requerida para la reducción de patógenos. Hay que considerar factores como la calidad del agua o el nivel de contaminación microbiana.

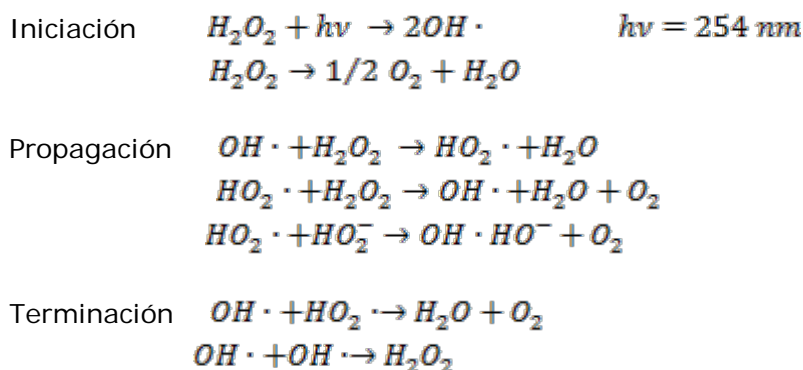
Dado que la radiación UV es energía en forma de ondas electromagnéticas, su eficacia no está limitada por los parámetros de calidad química del agua. Por ejemplo, parece que el pH, la temperatura, la alcalinidad y carbono inorgánico total no influyen en la eficacia general de la desinfección UV (AWWA y ASCE, 1990). Sin embargo, la acumulación de sólidos en la superficie de la lámpara ultravioleta puede reducir la intensidad aplicada y, en consecuencia, la eficiencia de desinfección. Otros factores que también pueden afectar son la acumulación de calcio, magnesio o hierro. Es probable que ocurra si la concentración de hierro supera 0,1 mg / L o la dureza es mayor de 140 mg/L (DeMers y Renner, 1992)

Las principales ventajas de la desinfección por radiación UV son entre otras una insignificante formación de subproductos durante la desinfección, ausencia de efectos dañinos sobre la salud humana u organismos acuáticos y que no afecta al sabor ni al olor del agua tratada. Además los tiempos de contacto necesarios son muy cortos. Entre las principales desventajas de esta técnica se encuentra el precio ya que es una tecnología cara y que se trata de un método de desinfección sin efecto residual como ya se ha comentado.

Aunque la principal aplicación de la radiación UV en las aguas es la desinfección, también hay estudios sobre su efecto en la eliminación de contaminantes orgánicos (Sanches et al., 2010; Kim et al., 2006; Cessna, 2008). Muchos compuestos orgánicos absorben energía en el espectro UV, lo que puede causar la destrucción del producto, aunque esto no quiere decir que den lugar a compuestos menos tóxicos. Esta radiación puede ser suficiente para romper muchos tipos de enlaces covalentes. Se ha constatado que puede romper compuestos con anillos aromáticos, PCBs, dioxinas, etc. Sin embargo, algunas especies orgánicas no se degradan rápidamente o de manera eficiente únicamente con la radiación de UV directa (Rosenfeldt et al., 2006).

3.3 Tratamiento combinado UV/H₂O₂

Se basa en la formación de radicales hidroxilo a partir de la fotólisis del peróxido de hidrogeno (Rodríguez et al., 2008):



Cabe destacar que existe una concentración de peróxido a partir de la cual un aumento de la dosis no supone un aumento de la eficacia por la aparición de reacciones secundarias (Tuhkanen, 2004; Doménech et al., 2004). Es necesario que el medio tenga bajas concentraciones de secuestradores de radicales hidroxilo

como pueden ser carbonatos o sulfatos. Al incluir la radiación, hay que tener también en cuenta las posibles interferencias que pueden suponer las partículas sólidas.

En comparación con la aplicación de la radiación UV directa, la combinación UV/H₂O₂ presenta una mayor eficacia debido a la formación de radicales hidroxilo. La velocidad del proceso se ve incrementada con la adición de energía mediante la lámpara de luz ultravioleta, con lo cual se esperan mayores reducciones de contaminantes. El método se ha usado con éxito en la eliminación de contaminantes orgánicos en efluentes industriales (Legrini et al., 1993) como herbicidas (Benítez et al., 2006) y parathion (Kusic et al., 2006)

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta el procedimiento experimental llevado a cabo para conseguir los objetivos de este proyecto. Se describe en primer lugar la preparación y caracterización de las muestras sintéticas utilizadas y en segundo lugar el tratamiento con luz UV.

4.1 Preparación de muestras

4.1.1 Preparación de muestra sintética

Ante la imposibilidad de un abastecimiento continuo y suficiente de agua depurada real, se procede, en primer lugar, a la preparación en el laboratorio de una muestra sintética con unas características similares a las obtenidas en el agua real de salida de EDAR. Para ello, es necesario instalar una planta piloto de lodos activos.

Se presenta una fotografía de la planta en la figura 4.1. Ésta consta de un reactor biológico donde se encuentran los fangos activos y un decantador con recirculación celular. Es necesario introducir también un sistema de aireación para que no se establezcan condiciones anóxicas, lo que se consigue mediante dos difusores. La salida del decantador cuenta con una manguera para poder recoger el agua de forma continuada.

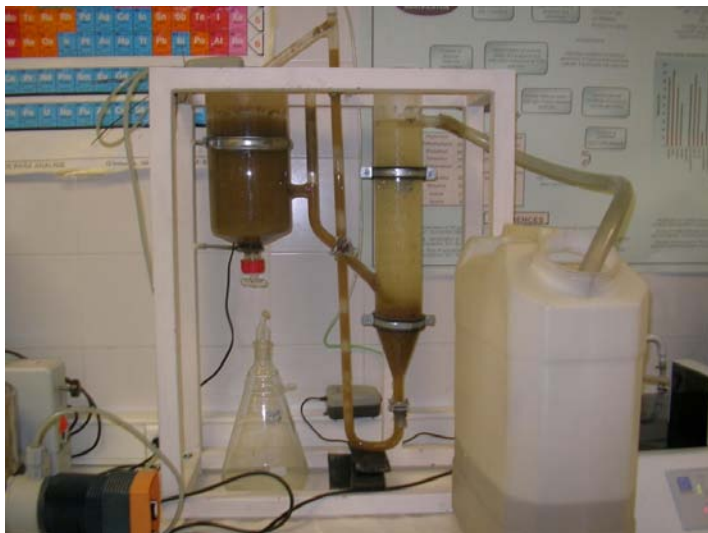


Figura 4.1. Fotografía de la planta piloto de fangos activos con recirculación celular

Para que las características del agua sean similares a las de una depuradora, es necesario establecer un caudal de alimentación continuo de 1 L/h mediante una bomba. La alimentación se prepara con agua destilada y/o agua del grifo. Las cantidades de reactivos por litro de agua se muestran en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Dosis de reactivos de alimentación por litro de agua

Reactivo	mg
Glucosa	200
Peptona de carne	160
Extracto de carne	110
Urea	30
K ₂ HPO ₄	28
NaCl	7
CaCl ₂ ·2H ₂ O	4
MgSO ₄ ·7H ₂ O	2

Para comprobar que las características de la muestra sintética son similares a las de un agua real, se realiza la caracterización de la misma mediante el análisis de parámetros globales (apartado 4.2).

4.1.2 Fortificación de la muestra sintética

Con el objetivo de optimizar el tratamiento UV en cuanto a desinfección se refiere, se fortificó la muestra sintética con una bacteria, que en este caso fue E. Coli. Una vez optimizada la dosis de UV se añadieron las sustancias peligrosas y se comprobó la eficacia de eliminación de las mismas.

Adición de E. Coli

La muestra se fortifica con la bacteria ($1,64 \cdot 10^8$ - $3,72 \cdot 10^8$ UFC/100 mL) y se mide la reducción logarítmica en la cantidad de colonias presentes. Para ello es necesario filtrar la muestra por 0,45 µm antes de la aplicación del tratamiento.

Adición de sustancias peligrosas

Una vez decididas cuales son las condiciones que se deben aplicar para el tratamiento (apartado 5.2) se procede a la fortificación de la muestra y comprobar así la eficacia del mismo. Para ello se seleccionaron distintos contaminantes mediante criterios que bien corresponden a bibliografía (apartado 2.2.3), análisis del agua de la depuradora estudiada y/o otras depuradoras de la zona. Atendiendo a todos estos criterios, se decidió fortificar con plaguicidas, 4-t-octilfenol (representativo de nonilfenoles) y cloroformo. Aunque inicialmente se planteó también el análisis de PCBs o PAHs, estas sustancias se descartaron porque no aparecían en las depuradoras objeto de estudio. A modo de resumen se pueden ver las sustancias elegidas en la tabla 4.2. Se incluyen también los límites de detección de los equipos para comprobar que las concentraciones elegidas se pueden cuantificar.

Tabla 4.2. Resumen de las sustancias peligrosas seleccionadas para la fortificación

	Bibliografía	Depuradoras	Límites de detección	Fortificación
Nonilfenoles (µg/l)	0-80	0-1,8	0,02	0,5 (4-t-octilfenol)
Cloroformo (µg/l)	0-20	0-7,6	5	50
Plaguicidas (µg/l)	0,003-0,5	0,02-1,3	0,015	0,5

Las cantidades escogidas atienden sobre todo a similitudes con las EDARs, tomando casi siempre un valor medio. Para el cloroformo, se escogió un valor bastante más elevado debido a que es un compuesto muy volátil y así se asegura su presencia. Siguiendo los mismos criterios, los plaguicidas (0,5 µg/L) cada uno que finalmente se añaden a la muestra son: 3,4- Dicloranilina, Terbutilazina, Metolacolor, Clorpirifos, Dimetoato, Terbutrina, Simazina, Clorfenvinfos, Isoproturon y Prometon. Asimismo, el nonilfenol añadido es el 4-tert-octilfenol. Las características de todas las sustancias seleccionadas se presentan en el Anexo IV.

Debido a que las concentraciones de los reactivos hacen que el volumen a añadir para el tratamiento sea muy pequeño, se preparan unas disoluciones madre de 10 mg/L de plaguicidas en metanol, 5 mg/L de nonilfenol en metanol y 1490 µg/mL de cloroformo en agua.

4.2 Caracterización de las muestras sintéticas

En la tabla 4.3 se presentan los parámetros globales que se miden en el laboratorio antes y después de la aplicación de los tratamientos. Hay que tener en cuenta que en los casos que se utiliza un filtro, independientemente del tamaño de poro, las medidas se realizan después de utilizar el mismo.

Tabla 4.3. Resumen de métodos de análisis de parámetros físico-químicos

Parámetro	Método	Instrumento	Marca/modelo	Rango	Error
pH	4500-HB	pH-metro	Crison/GLP-21	1-14	≤ 0,02
Conductividad	UNE-EN 27888	Conductímetro	Crison/Basic 30	0,01-19999 µS/cm	≤ 0,02 µS/cm
COD	5310 B	Analizador COD	Shimadzu	0-25000 mg/L	≤ 0,01 mg/L
Turbidez	ISO 7027	Turbidímetro	HANNA LP 2000	0-1000 NTU	≤ 0,5 NTU
SS	2450 D	Fotómetro multiparamétrico	Hach Lange DR2800	0-1000 mg/L	≤ 0,1 mg/L
OD	4500-O C	Fotómetro multiparamétrico	HANNA HI 83099	0-10 mg/L	≤ 0,1 mg/L
DQO	410.4 EPA	Fotómetro multiparamétrico	HANNA HI 83099	0-1500 mg/L	≤ 1 mg/L
Demanda de Cloro	5710 B	—	—	—	—
Alcalinidad	2320 B	Fotómetro multiparamétrico	HANNA HI 83099	0-1000 mg CaCO ₃ /L	≤ 1 mg CaCO ₃ /L
Aniones	4110 B	Cromatógrafo iónico	DIONEX ICS-1000	0-15000 µS	≤ 2 µS
Toxicidad	ISO 11348	Medidor de toxicidad	Lumistox	0-100% Inhibición	≤ 0,2%

En los casos en que se fortificó la muestra con E. Coli, el análisis de esta bacteria se realizó mediante la norma UN3-3N ISO 9308-1 de calidad del agua. En primer lugar, se deben filtrar alícuotas de la muestra a través de membranas de 0,45 µm de diámetro que retienen las bacterias. Los resultados se expresan en UFC/100 mL.

En cuanto al análisis de sustancias peligrosas, se consideraron las citadas en el apartado 4.1.2: 4-t-octilfenol, plaguicidas y cloroformo (Anexo II)

El método de análisis de nonilfenoles es una cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC/MS), previa extracción líquido-líquido. Esta última obedece al método estándar 6440 B, mientras que el análisis cromatográfico se hace siguiendo el 550 de la EPA (EPA, 2005). El análisis de los plaguicidas se realizó según la recomendación 525.2 de la EPA. Es necesario efectuar primero una extracción sólido-líquido con cartucho C-18 (EPA, 2005).

En cuanto a la determinación de la concentración de cloroformo se utiliza el método EPA 524.2 basado en sistema "head space" o espacio de cabeza acoplado a un cromatógrafo de gases/espectrómetro de masas (HS/GC/MS) (EPA, 2005).

4.3 Aplicación de tratamientos con luz UV

El objetivo del proyecto es analizar la eliminación de sustancias peligrosas mediante luz UV. Sin embargo, estas no están presentes en la muestra sintética. Antes de añadirlas, es necesario primero establecer las dosis óptimas de tratamiento UV y $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. A continuación se describen los procesos de optimización para ambos tratamientos

4.3.1 Optimización de las condiciones con luz UV

Para conseguir las condiciones óptimas, se estudió la influencia de distintas dosis de radiación ultravioleta en los valores de los parámetros físico-químicos. También se analizó la influencia de varios valores de pH.

El tratamiento se aplica en un reactor cilíndrico de vidrio de 500 mL mediante una lámpara de baja presión de luz UV de la marca Helios Italquartz cuya potencia es de 17 W y su intensidad de radiación es de 66 mW/cm^2 . Las dosis necesarias se calculan multiplicando este valor por el tiempo de contacto con la muestra. El sistema trabaja en discontinuo. Se añade la muestra en el reactor, en el que se introduce un protector de cuarzo para evitar que se ensucie la lámpara. Se introduce la lámpara en el protector y se enciende durante el tiempo necesario. En la figura 4.2 se puede ver una imagen del equipo utilizado. Según bibliografía, las dosis habituales de luz UV están entre 40 y $140 \text{ mW}\cdot\text{s/cm}^2$ para la desinfección de un efluente a la salida de EDAR que utiliza un tratamiento conjunto de lodos activados más filtración (Mejía et al., 2002). Las dosis iniciales escogidas fueron 132, 330, 660, 1.980, $3.960 \text{ mW}\cdot\text{s/cm}^2$ (2-60 segundos). Las primeras se corresponden a bibliografía y las últimas se escogieron para observar si había alguna variación ya que el tiempo de exposición era muy corto.



Figura 4.2. Fotografía del equipo de radiación UV

La aplicación de luz UV es sensible a las partículas en suspensión que pueda haber en el medio. Por ello, se analizó también el efecto de las mismas filtrando la muestra con filtros de distintos tamaños de poro: 12-25 micras, <2 micras, 0,45 micras y también se ha usado un filtro de arena. Este último es un lecho de arena de 25 cm de altura por el que se pasa la muestra 4 veces para asemejar condiciones reales de operación, en las que la altura del lecho debe ser de 1 metro (figura 4.3). Por último, en cuanto al pH, se consideró por un lado el natural del agua, y por otro dos pHs diferentes: 5 y 9. El pH se ajusta mediante una disolución de ácido clorhídrico para el primer caso y para el segundo se usa NaOH.



Figura 4.3. Fotografía del filtro de arena utilizado

La dosis óptima de tratamiento se obtuvo analizando la eficacia de eliminación de DQO y COD en primer lugar. También se tuvo en cuenta el poder de desinfección analizando la E. Coli de la muestra fortificada (apartado 4.1.2)

4.3.2 Optimización de las condiciones del tratamiento combinado H_2O_2 /UV

Con intención de aumentar la capacidad de eliminación de sustancias peligrosas se recurrió a una combinación UV/ H_2O_2 . Esta es una técnica de oxidación avanzada basada en la formación de radicales hidroxilo a partir del peróxido de hidrogeno (apartado 3.3). Los experimentos se realizaron en el mismo reactor que el tratamiento de luz UV en solitario, pero añadiendo primero el volumen de H_2O_2 necesario para alcanzar la concentración deseada.

Para establecer la dosis necesaria se llevó a cabo un estudio bibliográfico según el cual las dosis de peróxido recomendadas se encuentran entre 0,88 mM y 150 mM combinadas con una radiación UV entre 300 y 20.000 $mW \cdot s/cm^2$ que se corresponden con un tiempo de exposición entre 0 y 60 minutos según la intensidad de la lámpara (Yonar et al., 2006; Btezka et al., 2010; Kralik et al., 2009; Chelme-Ayala et al., 2010) Se decidió entonces realizar varios experimentos con agua sintética sin fortificar para conocer la evolución del proceso, todos ellos utilizando previamente a la aplicación del peróxido un filtro de

arena. Se utilizaron dosis entre 10 y 50 mM de H_2O_2 y se mantuvo la lámpara UV encendida durante 60 minutos tomando muestras a tiempos intermedios.

La eficacia se analizó en función de la eliminación de materia orgánica y se tuvo en cuenta el peróxido residual determinado mediante un test indicador de peróxidos Merckoquant®, basado en comparación colorimétrica. Estas tiras adquieren un color azul cuya intensidad depende de la concentración ($0.5-25 \text{ mg L}^{-1}$ y $1-100 \text{ mg L}^{-1}$) o pardo-amarillo ($100-1000 \text{ mg L}^{-1}$). También se realizó la determinación del peróxido de hidrógeno mediante un método espectrofotométrico (espectrofotómetro Helios Alpha) que se basa en la cuantificación del complejo coloreado metavanadato.

4.3.3 Estudio de la evolución de los contaminantes

El último paso fue estudiar la evolución de las sustancias peligrosas tras la aplicación de los tratamientos óptimos de UV y UV/ H_2O_2 . Se midió la concentración de las mismas tras fortificar la muestra como se ha expuesto en el apartado 4.1.2 y después de los tratamientos.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Caracterización de la muestra sintética

En la tabla 5.1 se presentan los valores medios, máximos y mínimos de los parámetros físico-químicos analizados en la muestra sintética (apartado 4.2). Se analizaron un total de 40 muestras.

Tabla 5.1. Valores de los parámetros para el agua sintética

	Media	Máximo	Mínimo
pH	8,15	9,4	6,78
T (°C)	21,67	28,2	16,3
Transmitancia (%)	88,80	96,02	83,32
Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	560,44	949	180,6
Turbidez (NTU)	81,35	210	2,87
SS (mg/L)	10,94	35	3
O.D. (mg/L)	7,41	9,5	5,5
COD (mg C/L)	21,03	40,7	10,2
DQO (mg/L)	44,09	81	19
D.C. (mg/L)	35,38	58,26	16,6
Alcalinidad (mg CaCO_3/L)	130,55	210	55

Si se comparan los valores de la tabla 5.1 con los habituales en bibliografía y con los de salida de la EDAR, (apartado 2.2.3) los valores de estos parámetros están muy próximos a los mismos. Se puede considerar por tanto que el agua preparada sintéticamente es muy similar al agua real y se procedió a la realización de los experimentos.

5.2 Optimización del tratamiento con luz UV

Se presentan a continuación los resultados de los distintos experimentos realizados para determinar la dosis correcta.

En primer lugar, hay que destacar que al inicio del proyecto el agua de alimentación a la planta se preparó con agua del grifo. Debido a varios problemas de estabilización de la misma, fundamentalmente por causa del calor y de la propia agua del grifo, se cambió a alimentar con agua destilada. Los experimentos realizados con las primeras muestras se encuentran en el Anexo V.

En un principio las dosis de UV escogidas fueron 66, 132, 330, 660, 1.320, 1.980, 3960 $\text{mW}\cdot\text{s}/\text{cm}^2$. Por otro lado los filtros usados tienen un tamaño de poro de 12-25 micras, <2 micras, 0,45 micras. Por último, en cuanto al pH, se consideró por un lado el natural del agua y por otro un pH=5 y un pH=9, realizados ambos después de filtrar con el filtro más pequeño. Se intentó optimizar la dosis mediante el estudio de la degradación de la materia orgánica presente, por ello se muestran únicamente la evolución de los parámetros indicadores (turbidez, SS, DQO y COD) en las gráficas de 5.1 a 5.4. El resto de resultados se pueden ver en tablas en el Anexo VI.

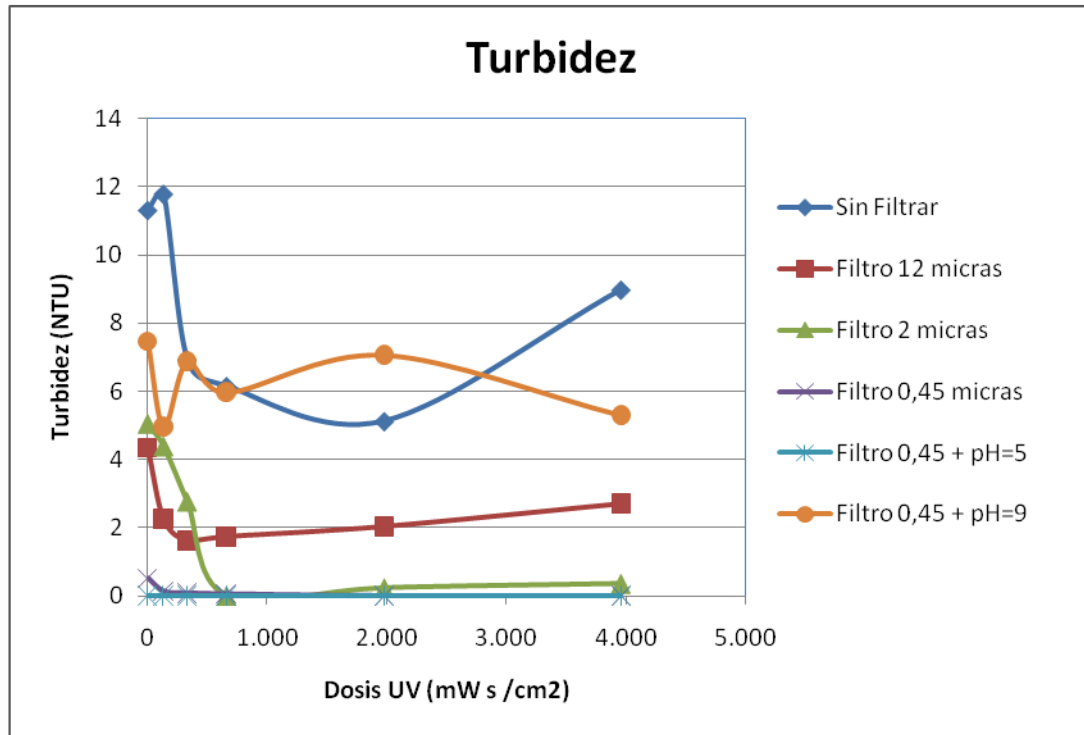


Figura 5.1. Evolución de la turbidez para distintas dosis de UV (0-3.960 mW·s·cm⁻²) y filtros.

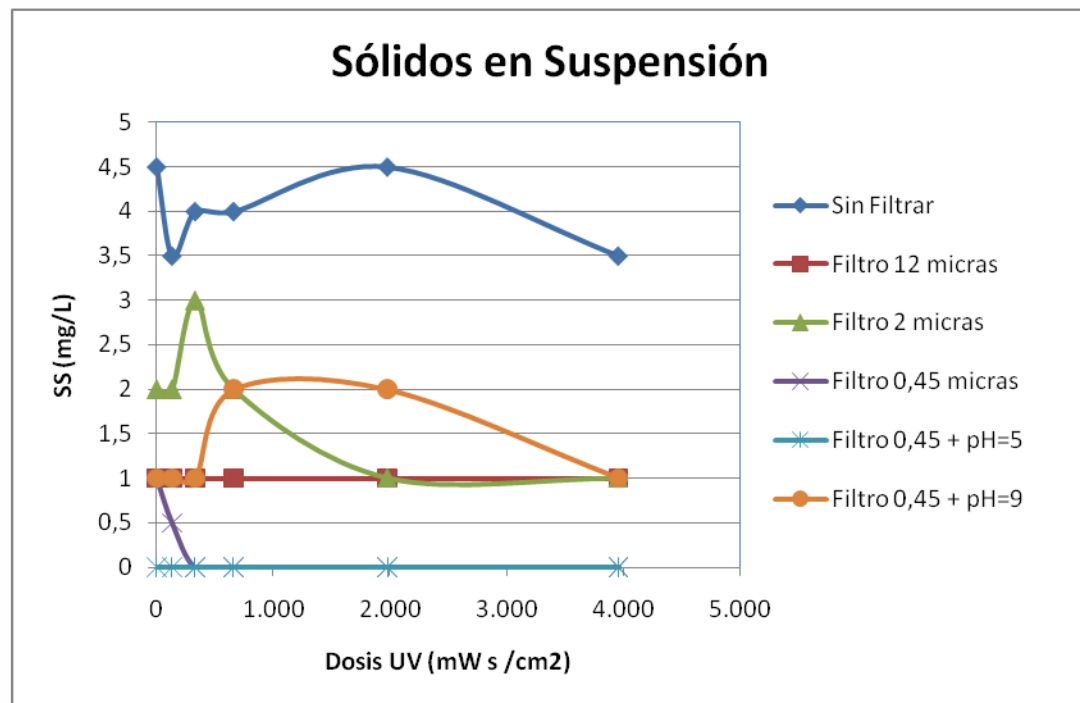


Figura 5.2. Evolución de los sólidos en suspensión para distintas dosis de UV (0-3.960 mW·s·cm⁻²) y filtros.

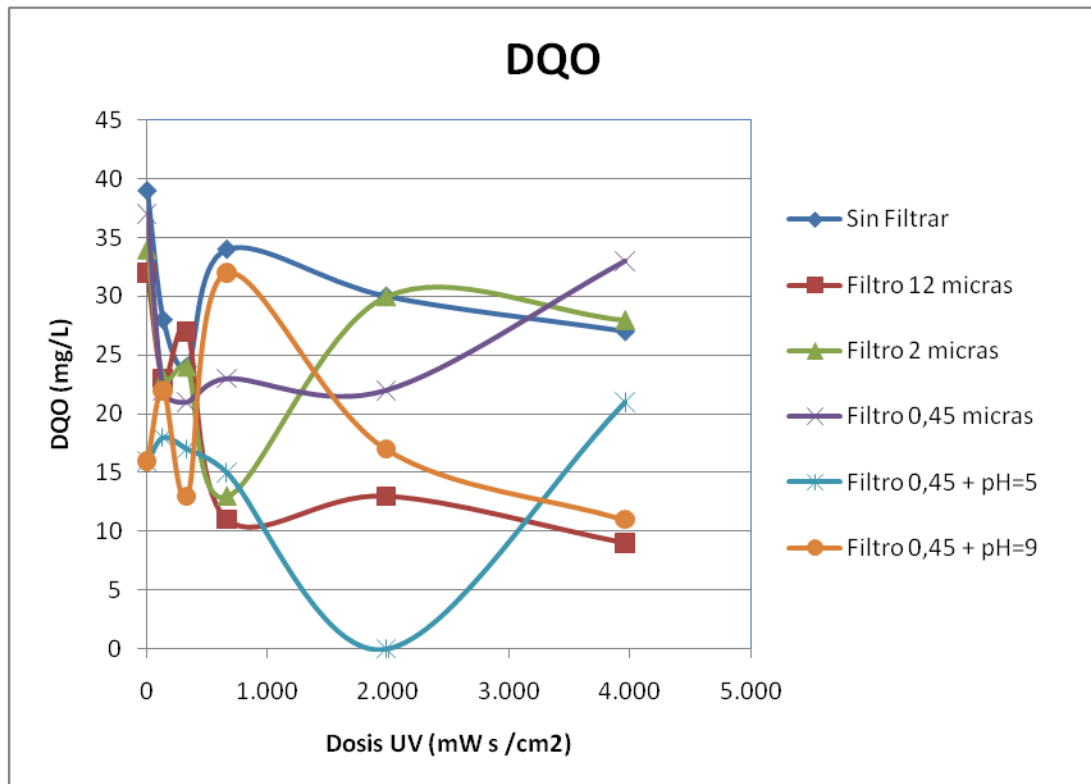


Figura 5.3. Evolución de la DQO para distintas dosis de UV (0-3.960 mW·s·cm⁻²) y filtros.

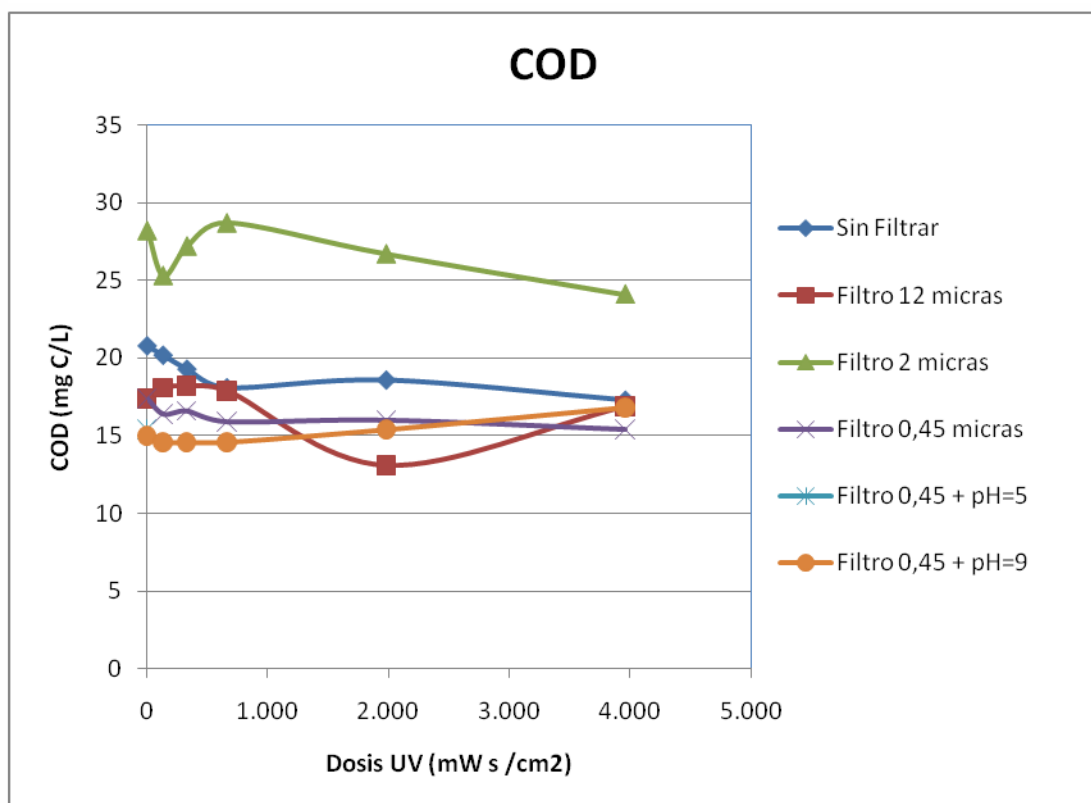


Figura 5.4. Evolución del COD para distintas dosis de UV (0-3.960 mW·s·cm⁻²) y filtros.

En las figuras anteriores se puede ver que no existe ningún tipo de disminución clara para ninguno de los parámetros estudiados. Únicamente se observa variación en turbidez y sólidos en suspensión debido al tamaño de filtro empleado.

Ante la imposibilidad de determinar de esta forma la dosis adecuada, se recurrió a ensayos de desinfección con *E. Coli*. La muestra se fortificó con la bacteria (apartado 4.1.2) y se midió la reducción logarítmica en la cantidad de colonias presentes. Se realizaron experimentos con las dosis de 132, 330 y 1.320 $\text{mW}\cdot\text{s}/\text{cm}^2$ para establecer si las dosis más bajas utilizadas en eliminación de materia orgánica eran suficientes para la desinfección. Sin embargo la eliminación de colonias no se produjo con ninguna de las dosis. Esto se puede deber a la reactivación de las bacterias (EPA, 1999) por exposición a la luz ya que el proceso de recuento de las colonias se realizó varias horas después del ensayo. Se decidió por tanto repetir el ensayo esta vez con las dosis de 132 y 660 $\text{mW}\cdot\text{s}/\text{cm}^2$ para medir las bacterias nada más realizar el tratamiento. Además se incluyen dos nuevas dosis de 19.800 y 31.680 $\text{mW}\cdot\text{s}/\text{cm}^2$ por si la desinfección alcanzada no fuera suficiente como consecuencia de la reactivación. También se hizo el recuento varias horas después comprobar si existe reactivación. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.2.

Tabla 5.2. Concentración de *E. Coli* para distintas dosis de radiación UV.

Tiempo de exposición	Dosis ($\text{mW}\cdot\text{s}/\text{cm}^2$)	Concentración inmediata (UFC/100 mL)	Concentración tras varias horas (UFC/100 mL)
0	0	$1,64 \cdot 10^8$	$1,64 \cdot 10^8$
2 s.	132	$1,38 \cdot 10^8$	$1,45 \cdot 10^7$
10 s.	660	$4,3 \cdot 10^7$	$5,02 \cdot 10^7$
5 min	19.800	445	10^5
10 min	31.680	30	$4 \cdot 10^4$

Se puede comprobar que las dosis más pequeñas no son eficaces para la desinfección, con lo cual no son válidas. Las dos mayores consiguen una desinfección muy buena inmediatamente tras aplicar el tratamiento, y posteriormente, aunque hay reactivación la reducción es de 3 y 4 órdenes logarítmicos de magnitud.

Con estos resultados se decidió intentar dos nuevas dosis de 11.880 y 39.600 $\text{mW}\cdot\text{s}/\text{cm}^2$ para estudiar la evolución de la desinfección. Además, se estudió también la influencia de los sólidos en suspensión mediante la aplicación con un filtro de arena ya que la utilización de este último se asemeja al tratamiento en una planta real. El paso de filtración se realiza antes de fortificar la muestra con la bacteria. Se decidió asimismo realizar el procedimiento de recuento de bacterias varias horas después de la aplicación del tratamiento para tener en cuenta la reactivación. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 5.5.

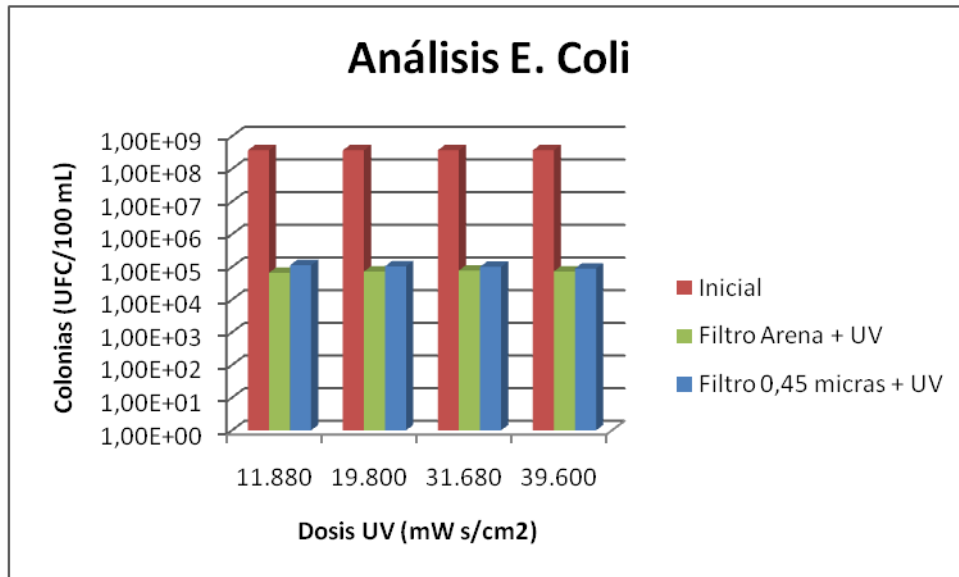


Figura 5.5. Variación de la concentración de E. Coli tras la aplicación de los tratamientos (0-39.600 mW·s·cm⁻²).

Se observa que para todas las dosis los valores de desinfección son similares, no produciéndose apenas diferencia entre el filtro de arena y el filtro de 0,45 micras. La reducción de la bacteria está cerca de 4 órdenes logarítmicos de magnitud. Considerando que en un agua de salida de EDAR su concentración es alrededor de 10⁵ UFC/100 mL, esto supondría alcanzar un valor alrededor de 100 UFC/100 mL. Esta agua entonces se podrá utilizar para servicios y riegos de campo de golf, dependiendo de la concentración antes de la aplicación del tratamiento (Anexo I). El siguiente paso fue determinar la evolución de los parámetros físico-químicos para las nuevas dosis halladas para desinfección. Los resultados de disminución de COD se muestran en la figura 5.6.

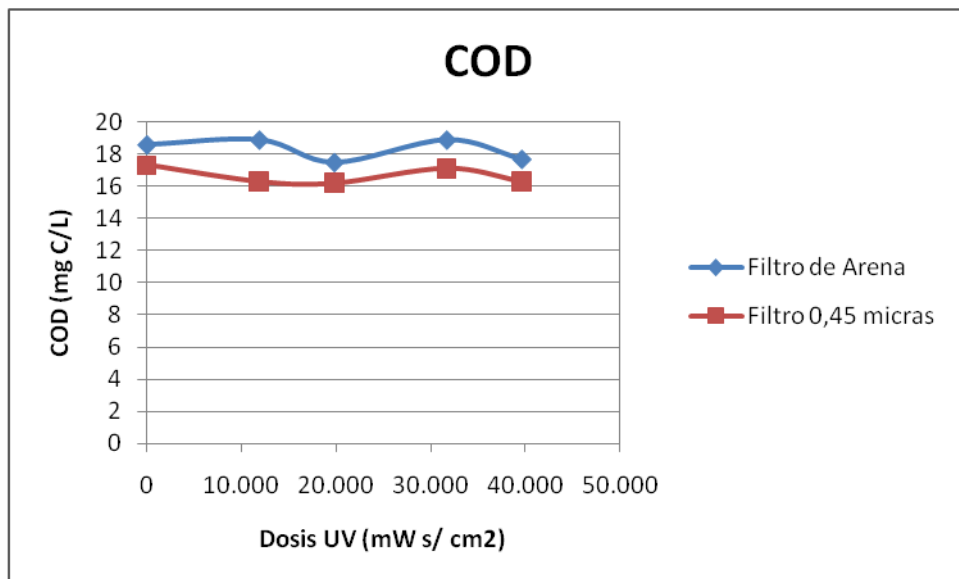


Figura 5.6. Variación del COD para distintos filtros y dosis de radiación UV (0-39.600 mW·s·cm⁻²).

Se puede ver que el tratamiento aplicado sigue sin afectar a la materia orgánica, de lo que se deduce que únicamente con luz ultravioleta la materia orgánica medida como COD no se degrada. Teniendo en cuenta todos los resultados obtenidos se decidió que la dosis óptima a aplicar para la fortificación es la de 11.880 mW·s/cm² ya que en desinfección produce una eliminación de E.

Coli similar a dosis mayores y la influencia en cuanto a degradación de la materia orgánica no hay diferencias. Asimismo, se decidió utilizar a partir de este momento el filtro de arena, ya que la cantidad de sólidos en suspensión tras su paso por el mismo no es superior a 4 mg/L. Se presentan en la tabla 5.3 los valores de los parámetros físico-químicos obtenidos para el caso del filtro de arena. Los valores para el caso del filtro de 0,45 micras se presentan en el Anexo VII.

Tabla 5.3. Parámetros físico químicos para distintas dosis de luz UV y filtro de Arena.

Parámetros \ Dosis	0	11.880	19.800	31.680	39.600
pH	7,8	7,8	7,72	7,5	7,57
T (°C)	22,1	22,4	22,6	23	23,4
Conductividad (μS/cm)	207	210	209	209	209
Turbidez (NTU)	7,05	6,75	7,96	7,54	7,31
S.S (mg/L)	2,5	2,5	2,5	2,5	2
O ₂ disuelto (mg/L)	8,1	5,9	8	7,5	7,2
COD (mg/L)	18,6	18,9	17,5	18,9	17,7
DQO (mg/L)	41	39	43	40	42
D.C (mg/L)	39,79	41,281	41,281	42,772	43,766

Si se comparan estos resultados con los límites establecidos por el RD 1620/2007, se puede observar que los sólidos en suspensión se encuentran por debajo del límite para cualquier tipo de uso (Anexo I). La turbidez restringe un poco más los usos, ya que el agua tratada no podría ser aplicada para uso residencial, torres de refrigeración o condensadores ni recarga de acuíferos por inyección directa.

5.3 Optimización del tratamiento UV/H₂O₂

A continuación se realizó el tratamiento de oxidación UV/H₂O₂. Para ello se realizaron primero varios ensayos como se ha expuesto en el apartado 4.3.2 utilizando primero dosis de peróxido 10 y 20 mM y tiempos de exposición a la luz UV de 5 y 10 minutos, respectivamente. Los resultados de todos los parámetros físico-químicos se encuentran en el Anexo VIII. Los resultados de COD y peróxido de hidrógeno residual se muestran en la tabla 5.4.

Tabla 5.4 Variación COD y [H₂O₂] residual para distintas dosis iniciales de H₂O₂ y radiación UV

[H ₂ O ₂] _{inicial} (mol/L)	Tiempo (minutos)	Dosis UV (mW·s/cm ²)	COD (mg/L)	[H ₂ O ₂] _{residual} (mol/L)
0	0	0	22,6	—
0,01	5	19.800	22	0,0067
0,01	10	39.600	21,7	0,007
0,02	5	19.800	21,8	0,011
0,02	10	39.600	21,8	0,0169

Se puede ver que la materia orgánica apenas sufre variación, con lo que se aumentó la dosis de luz UV aumentando el tiempo de exposición a la luz UV y midiendo el COD en varios tiempos. Esto se realizó para unas dosis de peróxido de 10 mM, 20 mM y 50 mM. El resto de los parámetros físico-químicos no se analizó ya que el análisis de los mismos para todos los tiempos, requería un volumen de

muestra superior a la capacidad del reactor. Los resultados obtenidos de eliminación de COD (en %) para cada concentración de H_2O_2 (10 mM, 20 mM y 50 mM) se muestran en las tablas 5.5 a 5.7.

Tabla 5.5. Eliminación COD para distintas dosis de luz UV y $[\text{H}_2\text{O}_2]$ inicial = 0,01M

Dosis (mW·s/cm ²)	Tiempo (minutos)	COD (mg/L)	% Eliminación COD	$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{residual}}$
0	0	11,6	—	—
59.400	15	9,8	15,5	0,0041
138.600	35	8	31,0	0,0028
178.200	45	8,3	28,4	0,0023
237.600	60	8,5	26,7	0,0024

Tabla 5.6. Eliminación COD para distintas dosis de luz UV y $[\text{H}_2\text{O}_2]$ inicial = 0,02M

Dosis (mW·s/cm ²)	Tiempo (minutos)	COD (mg/L)	% Eliminación COD	$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{residual}}$
0	0	7,9	—	—
59.400	15	6,8	13,9	0,0100
118.800	30	6,1	22,8	0,0070
178.200	45	5,9	25,3	0,0056
237.600	60	6,5	17,7	0,0570

Tabla 5.7. Eliminación COD para distintas dosis de luz UV y $[\text{H}_2\text{O}_2]$ inicial = 0,05M

Dosis (mW·s/cm ²)	Tiempo (minutos)	COD (mg/L)	% Eliminación COD	$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{residual}}$
0	0	8,9	—	—
59.400	15	9	-1,1	0,0330
118.800	30	8,9	1,1	0,0277
178.200	45	8,5	4,5	0,0267
237.600	60	8,4	1,2	0,0284

Se puede observar que el mayor porcentaje de eliminación de materia orgánica se produce con la dosis inicial 10 mM de peróxido de hidrógeno y a un tiempo de 35 minutos, ya que a partir de ahí la concentración residual de peróxido se mantiene constante. Por lo tanto, estas serán las condiciones a aplicar a la muestra fortificada con las sustancias peligrosas.

5.4 Aplicación del tratamiento a la muestra fortificada

Se aplicaron las dosis de UV y UV/ H_2O_2 consideradas como óptimas a la muestra ya fortificada con sustancias peligrosas (apartado 4.1.2). Los tratamientos se realizaron filtrando, previamente a su aplicación, la muestra por el filtro de arena. Además de la eliminación de sustancias peligrosas, se estudian también los valores del resto de parámetros (Anexo IX)

En las figuras 5.8 y 5.9 se puede ver el porcentaje de eliminación de plaguicidas y resto de sustancias, respectivamente.

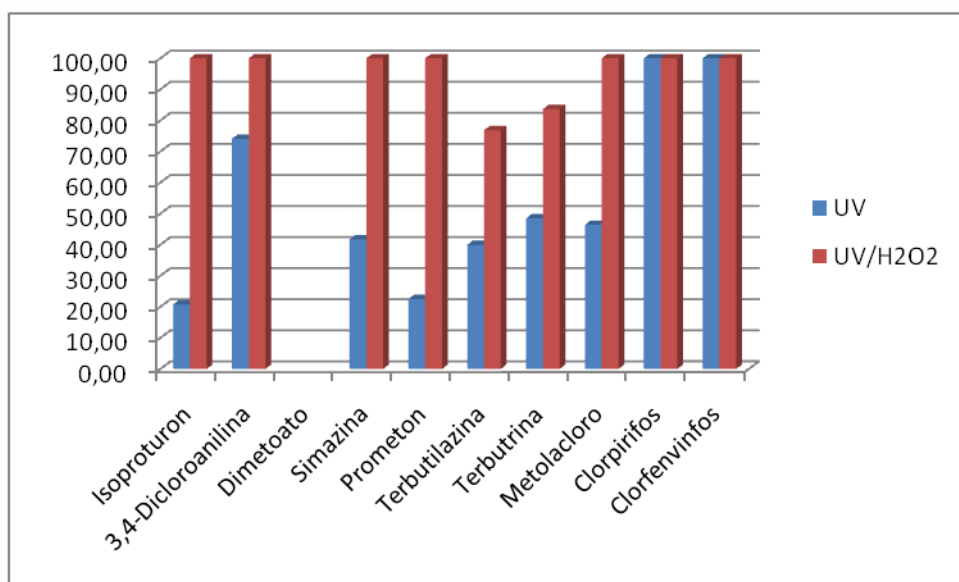


Figura 5.8. Porcentaje de eliminación de los plaguicidas añadidos para los dos tratamientos UV y UV/H₂O₂

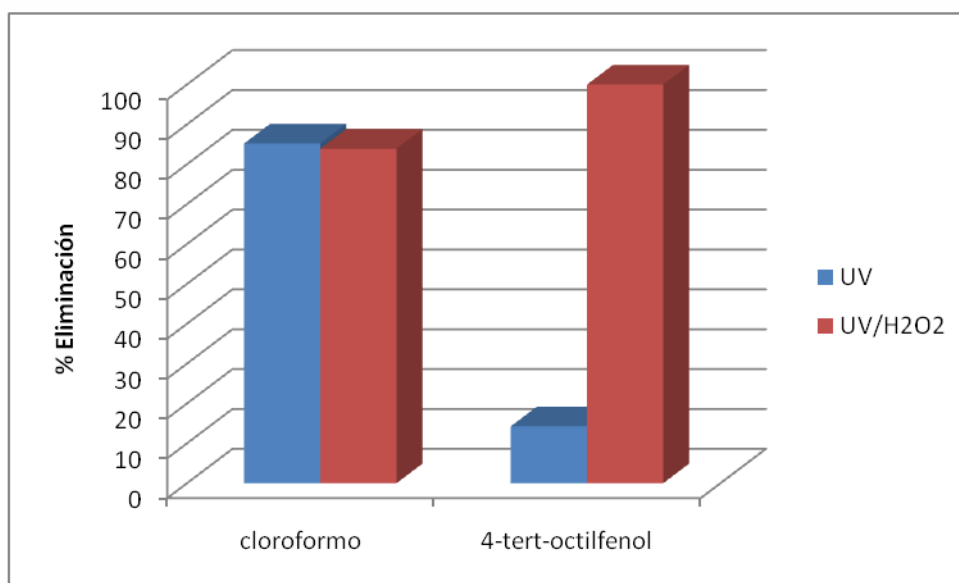


Figura 5.9. Porcentaje de eliminación de cloroformo y nonilfenol para los dos tratamientos UV y UV/H₂O₂

Se observa en la figura 5.8 que el dimetoato no aparece. Esto se debe a que en el análisis tanto de muestra inicial como de las muestras tras los tratamientos este compuesto no se detectó. Este análisis se repitió y el dimetoato tampoco apareció en el análisis, por lo que se atribuye a un error del método analítico (equipo o extracción).

Se puede observar que la eliminación del resto de sustancias peligrosas es bastante eficaz para ambos tratamientos, siendo para los plaguicidas mejor la combinación UV/H₂O₂ mientras que para el cloroformo apenas hay diferencia. Sólo con luz UV se consigue la eliminación total de Clorpirifos y Clorfenvinfos. Tanto cloroformo como 3,4- Dicloroanilina tienen una degradación superior al 70 % y el resto de las sustancias menor al 50%. Las sustancias cuyo porcentaje de eliminación es menor son Isoproturon, Prometon y 4-t-octilfenol. Para el tratamiento UV/H₂O₂ se consigue la degradación total de la mayoría de las sustancias estudiadas. Terbutrina y Terbutilazina no se eliminan completamente

pero su degradación es superior al 70%. La eficacia en el tratamiento combinado es mayor debido a la presencia de radicales hidroxilo como se ha comentado en el apartado 3.3.

Según bibliografía, el 4-t-octilfenol (Btezka et al., 2010) se degrada menos con fotólisis directa que con el tratamiento combinado como ocurre en este proyecto. Las dosis son $[H_2O_2] = 0,01 \text{ M}$ y radiación $300 \text{ mW}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-2}$ pero para una concentración de contaminante 100 veces menor disuelto en agua ultrapura, lo cual no es del todo comparable.

Para el Clorfenvinfos la degradación mediante ambos tratamientos sigue una cinética similar (Acero et al., 2008) con una concentración de contaminante de $0,1 \text{ }\mu\text{g/L}$ y $0,002 \text{ M}$ de peróxido. Se consigue una degradación prácticamente total tras 10 minutos de aplicación de radiación UV.

Es necesario también saber si las muestras son más o menos tóxicas que al principio y para ello se mide la toxicidad antes y después del tratamiento. Los valores obtenidos se presentan en la tabla 5.8. Antes de medir la toxicidad de la muestra tratada con UV/ H_2O_2 se eliminó el H_2O_2 residual.

Tabla 5.8. Resultados de toxicidad para los distintos tratamientos

	Inicial	UV	UV/ H_2O_2
Toxicidad (% Inhibición)	6	90	12

Se observa que la toxicidad aumenta después de la aplicación de ambos tratamientos. Para el caso de luz UV el aumento es considerable y puede ser debido a que parte de las sustancias estén parcialmente degradadas, los subproductos generados sean más tóxicos que los iniciales. En la combinación UV/ H_2O_2 la diferencia no es muy elevada y se puede considerar que los compuestos se han degradado en otros de toxicidad similar.

5.4 Análisis de costes

Para realizar un análisis de costes estimativo, se consideró solamente el coste de la electricidad para la lámpara UV (17 W de potencia) y el coste del reactivo empleado que en este caso es peróxido de hidrógeno.

Para el cálculo del coste de la electricidad se multiplica la potencia de lámpara por el tiempo de aplicación del tratamiento. Para el caso de luz UV, la dosis es de $11.880 \text{ mW}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-2}$ que se corresponde con 3 minutos. Para el tratamiento combinado el tiempo es de 35 minutos.

$$\text{Luz UV} \rightarrow \frac{3 \text{ min}}{60 \text{ min/h}} * 17 \text{ W} * 10^{-3} \frac{\text{kW}}{\text{W}} = 8,5 \cdot 10^{-4} \text{ kWh}$$

$$\text{Luz UV} + H_2O_2 \rightarrow \frac{35 \text{ min}}{60 \text{ min/h}} * 17 \text{ W} * 10^{-3} \frac{\text{kW}}{\text{W}} = 9,92 \cdot 10^{-3} \text{ kWh}$$

Aunque la estimación de costes suele hacerse por metro cúbico de agua tratada, en este caso se tomará 1L de agua para asemejar con las condiciones del laboratorio. Para hacerlo por m^3 se necesitan otras consideraciones como el número de lámparas requeridas, la potencia de las mismas, el tiempo de exposición, forma y tamaño del reactor, etc. Se ha considerado que el coste de la electricidad por litro es equivalente al tratamiento aplicado a 0,5 litros de agua en el laboratorio, por lo tanto debido a que el coste de la electricidad es de $0,117759 \text{ €/kWh}$.

$$\text{Luz UV} \rightarrow 1 \cdot 10^{-4} \text{ €/L}$$

$$\text{Luz UV} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 1,17 \cdot 10^{-3} \text{ €/L}$$

Para el segundo tratamiento (luz UV + H₂O₂) hay que considerar el coste del peróxido. Una concentración 0,01 M equivale a 0,34 g/L. El reactivo tiene una pureza del 30%, con lo cual la concentración real sería 1,133 g/L. El coste de reactivo es de 0,21 €/kg, con lo cual el precio final es de $2,38 \cdot 10^{-4}$ €/L

$$\begin{array}{l} \text{Luz UV} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \\ 1,17 \cdot 10^{-3} \text{ €/L de la electricidad} + 2,38 \cdot 10^{-4} \text{ €/L del reactivo} = 1,41 \cdot 10^{-3} \text{ €/L} \end{array}$$

Si se comparan estos resultados con hallados en bibliografía para procesos de oxidación avanzada (Beltrán de Heredia et al., 2002) como ozonización o combinaciones de la misma, procesos catalíticos y fotocatalíticos, el coste del tratamiento combinado es superior al de cualquier otro proceso ya que el tiempo de exposición a la luz UV es muy elevado. Por otro lado, el coste del tratamiento sólo de luz UV es inferior al de los procesos de ozonización, pero superior a procesos catalíticos como el Fenton.

6. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones obtenidas en la realización de este proyecto han sido:

- Tras analizar las aguas de salida de la EDAR presentada en la memoria, otras de la zona y recopilar información bibliográfica, las sustancias peligrosas más representativas son: cloroformo, 4-t-octilfenol, Isoproturon, 3,4-Dicloroanilina, Dimetoato, Simazina, Prometon, Terbutilazina, Terbutrina, Metolacoloro, Clorpirifos, Clorfenvinfos.
- La fabricación del agua sintética a partir del agua del grifo presenta problemas de estabilización, como se ha expuesto en los experimentos preliminares. Por este motivo se decidió preparar la muestra sintética con agua destilada para realizar los experimentos posteriores.
- El estudio del tratamiento UV mediante parámetros como DQO, COD, SS o turbidez no arroja conclusiones sobre las dosis óptimas ya que no se consigue disminuir de manera notoria ninguno de ellos. Por ello, se recurre a desinfección para hallar las dosis más adecuadas.
- El análisis de la desinfección de E. Coli mediante tratamiento UV determina que la dosis más adecuada es de $11.980 \text{ mW}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-2}$ que se corresponde con un tiempo de aplicación de 3 minutos. Además también es necesario filtrar la muestra para conseguir mejores resultados. El filtro más adecuado ha sido el filtro de arena.
- La optimización del tratamiento UV/H₂O₂ se realiza mediante el estudio de la degradación de materia orgánica medida como COD. La dosis óptima es de 0,1 M de H₂O₂ y de luz UV de $138.600 \text{ mW}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-2}$ (35 minutos).
- El estudio de degradación de sustancias peligrosas mediante el tratamiento UV lleva a la degradación total de Clorpirifos y Clorfenvinfos y degradación parcial del resto de las sustancias (entre el 20 y el 70%)
- La degradación de sustancias peligrosas es mejor con el tratamiento UV/H₂O₂, a excepción del cloroformo cuyo porcentaje de eliminación es similar al de la radiación UV. La mayoría de los compuestos estudiados se degradan totalmente con el tratamiento combinado menos cloroformo, Terbutrina y Terbutilazina que lo hacen en un porcentaje superior al 70%.

7. BIBLIOGRAFÍA

Acero J.L., Real F.J., Benitez F.J., González A.. *Oxidation of chlorfenvinphos in ultrapure and natural waters by ozonation and photochemical processes*. Water Research, Volume 42, Issue 12, June 2008, 3198-3206.

APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the examination of water and wastewater 21th Edition* (2005) Washington D.C.

AWWA (American Water Works Association). 1991. *Guidance Manual for Compliance with the Filtration and Disinfection Requirements for Public Water Systems Using Surface Water Sources*.

AWWA and ASCE (American Society of Civil Engineers). 1990. *Water Treatment Plant Design*. Second edition, McGraw-Hill, Inc., New York, NY.

Avinash, M. K.; Pravin, D. N.; Oza, G.H.; Shankar, H.S. *Treatment of municipal wastewater using laterite-based constructed soil filter*. Ecological Engineering, Volume 35. July, 2009. 1051-1061

Beltrán-Heredia J., Domínguez J. R., Torregosa J., Peres J. A.. *Kinetics of the reaction between ozone and phenolic acids present in agro-industrial wastewaters*. Water Research, 35. 2001. 1077-1085

Benitez, F. Javier; Real, Francisco J.; Acero, Juan L.; Garcia, Carolina. *Photochemical oxidation processes for the elimination of phenyl-urea herbicides in waters*. Journal of Hazardous Materials, Volume 138, Issue 2, 16 November 2006, Pages 278-287.

Błędzka D., Gryglik D, Olak M., Jerzy L. Gębicki, Jacek S. Miller. *Degradation of n-butylparaben and 4-tert-octylphenol in H₂O₂/UV system*. Radiation Physics and Chemistry, Volume 79, Issue 4, April 2010, Pages 409-416.

B.O.E., 2007. *Real Decreto 1620/2007 de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de aguas depuradas* (BOE nº 294, de 08/12/07)

Llorente C., Leyda L., Costa S., Sala L., Muñoz J. *Tratamiento avanzado del efluente secundario de la EDAR de Castell-Platja d'Aro (Costa Brava, Girona) con tecnologías de membrana*. Consorci de la Costa Brava, 2007

Cessna, Allan J. *Nonbiological Degradation of Triazine Herbicides: Photolysis and Hydrolysis*. The Triazine Herbicides, 2008. 329-353

Chelme-Ayala P., Gamal El-Din M., Smith D. W.. *Degradation of bromoxynil and trifluralin in natural water by direct photolysis and UV plus H₂O₂ advanced oxidation process*. Water Research, Volume 44, Issue 7, April 2010, Pages 2221-2228.

DeMers, L.D. and R.C. Renner. 1992. *Alternative Disinfection Technologies For Small Drinking Water Systems*. AWWARF

Domenech X., Jardim W.F., Litter M.I. 2004. Procesos avanzados de oxidación para la remoción de contaminantes. En: Blesa M.A., Sánchez B. (Eds.) *Remoción de contaminantes por fotocátalisis heterogénea*. Editorial CIEMAT, Madrid, España.

D.O.C.E, 1991. *DIRECTIVA 91/271/CEE del consejo, de 21 de Mayo de 1991, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas*

D.O.C.E, 2006. *DIRECTIVA 2006/11/CE del parlamento europeo y del consejo de 15 de febrero de 2006 relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la Comunidad*

Environmental Protection Agency, 1999. United States. *Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual*.

Farré, M.; Klöter, G.; Petrovic, M.; Alonso, C.; López de Alda, M.J.; Barceló, D. *Identification of toxic compounds in wastewater treatment plants during a field experiment*. Analytica Chimica Acta, 2002. Volume 456, 19-30.

Folch M., Alcalde L., Enguádanos S., Salgot M., Tapias J., Martínez F., *Reutilización de efluentes secundarios: sistemas de regeneración. Secondary effluent reuse: Reclamation systems*. XXXI Congreso Interamericano Aidis (Santiago de Chile, Octubre 2008)

González, S; Petrovic, M; Barceló, D. *Simultaneous extraction and fate of linear alkylbenzene sulfonates, coconut diethanol amides, nonylphenol ethoxylates and their degradation products in wastewater treatment plants, receiving coastal waters and sediments in the Catalanian area (NE Spain)*. J.Chromatogr.A, 2008.111-120

Guimaraes J. R., Ibáñez J., Litter M. Y Pizarro R.. *Desinfección de aguas y aire. Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea. Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G*. Madrid: CIEMAT. 2004. p. 375-388

Hassanli, A.M., M. Javan and Y. Saadat. *Reuse of municipal effluent with drip irrigation and evaluation the effect on soil properties in a semi-arid area*. Environmental Monitoring and Assessment, 2008. 144: 151-158

Imai A., Fukushima T., Matsuhige K., Kim Y. and Cho K.i. *Characterization of dissolved organic matter in effluents from wastewater treatment plants*. Water Research, Volume 36. Febrero 2002, 856-870

Kalavrouziotis, I.K.; Koukoulakis, P.H.; Sakellariou-Makrantonaki, M.; Papanikolaou, C. *Effects of treated municipal wastewater on the essential nutrient interactions in the plant of Brassica oleracea var. Italica*. Desalination, 2009. Volume 242, 297-312.

Katsoyiannis and Samara. *Persistent organic pollutants (POPs) in the sewage treatment plant of Thessaloniki, northern Greece: occurrence and removal*. Water Research, 2006. Volume 38, 2685-2698.

Kim Tak-Soo, Kim Jung-Kon, Kyungho Choi, Michael K. Stenstrom, Kyung-Duk Zoh *Degradation mechanism and the toxicity assessment in TiO₂ photocatalysis and photolysis of parathion*. Chemosphere, Volume 62, Issue 6, February 2006. 926-933

Kralik P., Kusic. H, Koprivanac N., Loncaric A.. *Degradation of chlorinated hydrocarbons by UV/H₂O₂: The application of experimental design and kinetic modeling approach*. Chemical engineering journal, Volume 158, Issue 2, April 2010. 154-166

Kusic H., Koprivanac N., Loncaric Bozic A. *Minimization of organic pollutant content in aqueous solution by means of AOPs: UV- and ozone-based technologies*. Chemical Engineering Journal, Volume 123, Issue 3, 15 October 2006, 127-137.

Kuster,M.; López de Alda, M.J.; Hernando, M.D; Petrovic, M.; Martín-Alonso, J.; Barceló, D. *Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens, and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain)*. J. Hydrology, 2008. Volume 358, 112-123.

Legrini, O., Oliveros, E. y Braun, A. M., 1993. *Photochemical Processes for Water Treatment*. Chemical Reviews, 93: 671-698.

Mendonça, E., Cunha, M.A., Picado, A., Leitão, S., Paixão, S.M., Silva, L. & F. Brito (2007) *Avaliação Directa da Toxicidade de Águas Residuais: Um Caso de Estudo*. Recursos Hídricos 28 (1): 84-92

Mejía A., Cisneros B., Rabel Contreras M., Silva V.. *Remoción de microorganismos en dos drenes de tratamiento de agua residual doméstica con fines agrícolas*. XXVIII congreso iberoamericano de ingeniería Sanitaria y ambiental. Cancun, mejico. Octubre 2002

Molleda, P.; Blanco, I.; Ansola, G.; de Luis, E.; *Removal of wastewater pathogen indicators in a constructed wetland in Leon, Spain*. Ecological Engineering, Volume 33. July 2008. 252-257.

Muñoz, I.; Gómez, M.J; Molina-Díaz, A.; Huijbregts, M.A.J.; Fernández-Alba, A.R.; García-Calvo, E. *Ranking potential impacts of priority and emerging pollutants in urban wastewater through life cycle impact assessment*. Chemosphere, 2008. Volume 74, 37-44

Nelson, J.; Bishay, F.; Van Roodsebar, A.; Ikonomon, M.; C.P. Low, F. *The use of in vitro bioassays to quantify endocrine disrupting chemicals in municipal wastewater treatment plant effluents*. Science of the Total Environment, 2007. Vol 374, 80-90.

Primo Martínez, Oscar. *Mejoras en el tratamiento de lixiviados de vertedero de RSU mediante procesos de oxidación avanzada*. Tesis doctoral Universidad de Cantabria, Septiembre 2008.

Radjenović, J.; Petrović, M.; Barceló, D. *Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment*. Water Research, 2009. Volume 43, 831-841

Rodriguez T., Botelo D., Cleto E. *Treatment of industrial effluents of recalcitrant nature using ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation*. Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia N.º 46, Diciembre 2008. pp. 24-38.

Rosenfeldt, Erik J.; Linden, Karl G.; Canonica, Silvio; Urs von Gunten. *Comparison of the efficiency of $\cdot\text{OH}$ radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$* . Water Research, Volume 40, Issue 20, December 2006. 3695-3704.

Sanches, Sandra; Barreto Crespo, Maria T., Pereira, Vanessa J. *Drinking water treatment of priority pesticides using low pressure UV photolysis and advanced oxidation processes*. Water Research, Volume 44, Issue 6, March 2010, Pages 1809-1818

Santos, J.L.; Aparicio, M.; Callejón, M.; Alonso, E. *Occurrence of pharmaceutically active compounds during 1-year period in wastewaters from four wastewater treatment plants in Seville (Spain)*. Journal of Hazardous Materials, 2009. Volume 164, 1509-1516

Tan, B.L.L.; Hawker, D.W.; Müller, J.F.; Leusch, F.D.L.; Tremblay, L.A.; Chapman, H.F. *Comprehensive study of endocrine disrupting compounds using grab and passive sampling at selected wastewater treatment plants in South East Queensland, Australia*. Environmental International, 2007. Volume 33, 654-669.

Tuhkanen T., (2004) *UV/H₂O₂ –processes (86-110)*. Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, ed. Simon Parson, IWA Publishing London, 356 p.

U.S. Environmental Protection Agency.

- *Guideline of water reuse*. 2004.
- *Drinking Water Treatment*. 1999.

Wang, C.; Wang, Y.; Kiefer, F.; Yediler, W.; Zijian Wang, A. Kettrup *Ecotoxicological and chemical characterization of selected treatment process effluents of municipal sewage treatment plant*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2003. Volume 56, 211-217.

Weinberg S., Cook J. *Segmented Flow Injection, UV Digestion, and Amperometric Detection for the Determination of Total Cyanide in Wastewater Treatment Plant Effluents*. Anal. Chem., 2002, 74, 6055-6063.

Wéry, N.; Lhoutellier, C.; Ducray, F.; Delgenès, J-P.; Godon, J-J. *Behaviour of pathogenic and indicator bacteria during urban wastewater treatment and sludge composting, as revealed by quantitative PCR*. Water Research, Volume 42. January 2008. 53-62.

Yonar T., Kestioglu K., Nuri Azbar N. *Treatability studies on domestic wastewater using UV/H₂O₂ process*. Applied Catalysis B: Environmental, Volume 67, Issues 3-4, 5 October 2006, Pages 223-228.

Zheng A., Dzombak D.A, Luthy R.G., Sawyer B., Lazouskas W., Tata P., Delaney M.F., Zilintinkevitch L., Sebroski J.R., Swartling R.S., Drop S. and Flaherty J. *Evaluation and testing of analytical methods for cyanide species in municipal and industrial contaminated waters*. Environmental Science & Technology, vol. 37, nº1, pp 107-115, 2003

